

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129055



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 22 c 1/00

(52) Kl. 40b-1/00

(21) Patentsøknad nr. 3085/69

(22) Inngitt 25.7.1969

(23) Løpedag 25.7.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 27.1.1970

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 18.2.1974

(30) Prioritet begjært fra: 26.7.1968 Storbritannia,
nr. 35730/68

-
- (71)(73) Minister of Technology in Her Britannic Majesty's Government of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, Millbank Tower, Millbank, London, S.W.1, England.
- (72) Robert Lewis Bickerdike, Clays Farm, East Worldham, Alton, Hampshire og William Norman Mair, Fylingdales, Upper Old Park Lane, Farnham, Surrey, England.
- (74) Siv.ing. Karsten B. Halvorsen.
- (54) Fremgangsmåte for fremstilling av legeringer ved fordampning.

Foreliggende oppfinnelse angår fremstilling av legeringer ved avsetning av bestanddelene i legeringene fra dampfase.

Det er tidligere foreslått dampavsetningsprosesser for fremstilling av legeringer og som under visse betingelser frembringer legeringer med søyleformete strukturer med vektretningen mot fordampningskilden. Søylen er generelt i det vesentlige loddrette på kollektor-overflaten. Enkelte av disse avsetninger har porøsitet og sprekker mellom søylene. Dette er en alvorlig mangel ved metaller som har et stabilt

129055

oksyd med høyt smeltepunkt, som f.eks. aluminium, magnesium og krom, da fjernelse av avsetningen fra vakuumsystemet som anvendes i prosessen vil føre til at oksygen trenger inn i porene mellom søylene og danner en innvendig oksydfilm som ikke lett kan arbeides inn i avsetningslegemet og vil således gi dårligere egenskaper for legeringen.

På grunn av at disse prosesser avhenger av dampfaseblanding for å fremstille homogene legeringer egner de seg bare for bruk ved lave avsetningshastigheter hvis det anvendes separate kilder. Generelt, når det anvendes lave avsetningshastigheter, oppnås bare lav prosess-effektivitet.

Det er et formål for den foreliggende oppfinnelse å fremskaffe en prosess for dampavsetning av legeringer hvor porøsiteten mellom søylene kan elimineres i vesentlig grad og hvor relativ høy prosess-effektivitet og tilstrekkelig intim blanding av bestanddelene kan oppnås ved en høy avsetningshastighet.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte for fremstilling av legeringer ved fordampning av de forskjellige bestanddeler i legeringen fra oppvarmede fordampningskilder og avsetningen av bestanddelene på en kollektor med regulerbar temperatur inne i et regulerbart lavtrykks- eller vakuum-system, og det særegne ved prosessen i henhold til oppfinnelsen er at overflaten på kollektoren gjentatte ganger føres over fordampningskildene, slik at de fordampede legeringsbestanddeler avsettes i suksessive lag på kollektoren og inhomogenitet i legeringen, som måte forventes som følge av at avsetningen skjer fra individuelle kilder, derved i det vesentlige elimineres, idet avsetningen av legeringsbestanddelene opprettholdes inntil det er dannet et lag med tykkelse minst lik 0,25 mm og som kan fjernes fra kollektoren for videre bearbeidelse.

Disse og andre trekk ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Den nevnte fordampningskilde kan utgjøres av en enkelt kilde eller et flertall individuelle kilder innrettet til å fordampe

129055

mer enn en legeringsbestanddel eller den kan utgjøre et flertall individuelle kilder innrettet til å fordampe enkle bestanddeler i legeringen, eller en kombinasjon derav. I praksis er det vanlig greit at fordampningskilden forblir stasjonær og at kollektoren beveges i forhold til denne.

For å oppnå et brukbart konstruksjonsmaterial må man vanlig oppnå en avsetning med en tykkelse større enn 0,25 mm, brukbart som et belegg, med eller uten ytterligere behandling, eller som er i stand til å fjernes fra kollektoren og formes og/eller bearbeides til nyttige produkter. Med flerfaset legering menes en legering med to eller flere faser. Materialet, belegg eller annet, kan behandles eller varmebehandles før, under eller etter bearbeidingen for å frembringe ønskede egenskaper.

Fordampningskilden utgjøres fordelaktig av en dam av smeltet metall og den hastighet som metallet fordampes med styres av temperaturen av metallet. Metallatomene passerer fra kilden til kollektoren i form av en damp. Som det er vel kjent minsker avsetningstykkelsen mot kantene av avsetningen og avsetning med en stasjonær kollektor ville derfor være inhomogen og med uensartet tykkelse, idet den ville være tykkere ved midten og minske i tykkelse mot kantene. Det anvendes derfor fordelaktig en roterbar, temperatur-regulert kollektor.

For å oppnå brukbar prosess-effektivitet er det nødvendig å ha høy fordampning og høy avsetning. Dette krever høye damptrykk og korte midlere fri veilengder i avhengighet av avstanden mellom kollektoren og kildene.

Hvis separate kilder anvendes for separate bestanddeler vil de hyppige gassfasekollisjoner som opptrer når den midlere, fri veilengde er relativt kort, resultere i dårlig gjennomblanding av gassene, og dette kan føre til sammensetningsmessige inhomogeniteter i avsetningen. God dampfaseblanding er mulig bare ved lav fordampning og avsetning.

129055

Ved den foreliggende oppfinnelse bevegges fordampningskilder og kollektor i forhold til hverandre for å eliminere disse problemer. Kilden er fordelaktig stasjonær og kollektoren bevegtes. Når kollektoren bevegtes, vil avsetningen som oppnås fra en individuell kilde utvides i bevegelsesretningen for kollektoren under dannelsen av et lag. Hvis kollektoren føres frem og tilbake over en kilde, vil hver føring av kollektoren resultere i et lag av den spesielle bestanddel som er fordampet fra denne kilde. Hvis den bevegelige kollektor likeledes roterer over kilden, vil da hver omdreining resultere i et lag av avsetningen. Hver individuell kilde vil gi et lag for hver føring av kollektoren, slik at hvis de enkelte kilder fordamper forskjellige bestanddeler, vil de påfølgende lag som avsettes på denne måte bestå av forskjellige bestanddeler. Tykkelsen av de individuelle lag styres av hastigheten av kollektoren i forhold til den kilde hvorfra bestanddelen i det spesielle lag fordampes og hastigheten for denne fordampning. Ideelt bør lagene være så tykke som mulig for oppnåelse av nyttige produkter og kan være så tykke som flere mikron. En annen faktor for bestemmelse av aktuell tykkelse er det mengdevise forhold av en spesiell bestanddel som søkes oppnådd i den ferdige legering. Dette bestemmes i forhold til tykkelsen av basis-bestanddelen og kan være så lite som 2 Å eller endog mindre slik at bestanddelen i seg selv ikke danner et separat kontinuerlig lag hvis den skal være tilstede i tilstrekkelig små mengder.

Det skjønnes at den vesentlige eliminering av inhomogeniteten i avsetningen forekommer på linjen for kollektorens bevegelse og kantene parallelle med linjen for kollektorens bevegelse kan vise minsket tykkelse og ujevn sammensetning og være ubrukbart som konstruksjonsmaterial.

Det foretrekkes at fordampningskilden er stasjonær og at kollektoren er anordnet for å bevegtes. Den bevegelige kollektor kan da omfatte en skive og roteres omkring en omtrent perpendikulær akse over fordampningskilden. Med fordel roteres kollektoren med en hastighet på fra 50-1500 omdreining pr. minutt, selv om hastigheter utenfor disse grenser kan anvendes

129055

ved passende regulering av fordampningshastigheten for bestanddelene i legeringen.

For å oppnå fordelene ved den foreliggende oppfinnelse bør kollektoren og kilden eller kildene hvorfra bestanddelene i legeringen skal fordampes anbringes så nær hverandre som mulig slik at den størst mulige mengde av bestanddeler avsettes under høy prosess-effektivitet.

Hver separat bestanddel av legeringen som skal avsettes, avdampes generelt fra en separat kilde, idet dette tillater optimale fordampningsbetingelser for hver bestanddel. Dette er særlig viktig hvor bestanddelene har sterkt forskjellige flyktigheter, f.eks. aluminium og titan. Noen bestanddeler av legeringen kan imidlertid samavsettes fra en felles kilde.

Den avsetning som frembringes kan bestå av påfølgende lag av metaller eller metallforbindelser og ved å variere hastigheten for rotasjonen av kollektoren og fordampningshastigheten for de forskjellige bestanddeler kan tykkelsene av lagene av de forskjellige bestanddeler styres. Metallforbindelser som nevnt ovenfor omfatter intermetalliske forbindelser og enkle forbindelser av metallene, f.eks. oksyder eller karbider, slike som vanlig påtreffes i metallurgisk praksis og disse forbindelser kan fordampes som sådanne, eller kan dannes ved avsetning på kollektoren.

Hvis en av metallbestanddelene har en tendens til søylevekst, kan denne reduseres eller forhindres ved å avsette vekselvise lag av dette metall med relativt tynne lag av et annet metall. På denne måte må hvert metall danne kimer og begynne veksten på nytt ved avsetningen av hvert lag og ved passende styring av de prosess-variable kan det oppnås at søylevekst ikke finner sted. Aluminium er f.eks. tilbøyelig til søylevekst, men en avsetning av vekselvise lag av aluminium og et annet metall som beskrevet i den foreliggende beskrivelse, kan frembringe avsetninger som er fri for porøsitet mellom søylene og formen og

129055

størrelsen av aluminiumkrystallene kan styres.

For å forhindre søylevekst bør det metall som avsettes i vekselvise lag med basismetallet i legeringen, ha en nettstruktur som ikke tilsvarer nettstrukturen for basismetallet som også bør avsettes i lag med tilstrekkelig tykkelse. Når f.eks. aluminium er basismetallet og nikkel er det annet metall, vil nikkel, hvis det avsettes for sparsomt, reagere med aluminium og danne NiAl_3 og krymper samtidig slik at overflaten av aluminium legges åpen, slik at det tillates søylevekst. Det er funnet at nikkel avsatt i lag med tykkelse av 20Å tjener til å hindre porøsitet mellom søylene i aluminium med tykkelse av 20Å når det avsettes på et underlag som holdes ved 100°C , mens lag av jern med tykkelse 10Å er tilstrekkelig når underlaget holdes ved en temperatur i området $150\text{--}250^\circ\text{C}$. Generelt, for et spesifikt par av metaller, gjelder det at jo høyere underlagstemperaturen er, desto større må tykkelsen av det annet metall være for å forhindre søylevekst.

Det er tidligere erkjent at temperaturen av kollektoren hvorpå metallet avsettes er viktig for styring av strukturen i avsetningen og temperaturen er også viktig for heftingen av avsetningen på kollektoren, hvis da ingen annen metode for å styre heftingen passer. Med f.eks. aluminium begynnes avsetningen fortrinnsvis med kollektoren ved en temperatur høyere enn omtrent 300°C for å sikre tilstrekkelig hefting og avsetningen fortsettes så med kollektoren ved den temperatur som er nødvendig for å oppnå den ønskede avsetningsstruktur. Denne er generelt på fra 150 til 250°C .

Selv om utgangsstrukturen for avsetningen er lagdelt kan bearbeiding og/eller varmebehandling forandre dens tilstand. Hvis f.eks. det annet metall danner en intermetallisk forbindelse med det første metall, kan den endelige avsetning være vekselvise lag av det første metall og av den intermetalliske forbindelse, eller den intermetalliske forbindelse kan ødelegges ved varmebehandling til partikler som frembringer en dispersjon av den intermetalliske forbindelse i en grunnmasse av det første

129055

metall. Et lignende resultat kan oppnås ved bearbeiding. Hvis den intermetalliske forbindelse har de ønskede egenskaper, kan dette føre til en dispersjons-herdet legering av det første metall og den foreliggende fremgangsmåte er særlig fordelaktig for å frembringe disse materialer siden den dispergerte fase kan frembringes i fine partikkelstørrelser og innenfor et bredt område av dispergerte faser og mengdeforhold mellom disse faser enn det som vanlig kan oppnås ved mer konvensjonelle metoder.

Selv om dispersjons-herdete legeringer fremstilt ved den foreliggende fremgangsmåte i det foregående er beskrevet med betegnelser tilsvarende en binær intermetallisk forbindelse som den dispergerte fase, kan den dispergerte fase bestå av ett metall eller av mer en ett metall eller kan være en metallforbindelse som definert i det foregående og behøver ikke innbefatte grunnmassemetallet.

Den dispergerte fase kan utgjøre en hvilken som helst fase som kan avsettes direkte eller kan dannes enten direkte ved avsetningsprosessen eller ved passende behandling enten på kollektoren eller etter fjernelse av denne.

En ytterligere fordel som oppnås ved den foreliggende fremgangsmåte er at kollektoren kan anbringes nær fordampningskildene, og dette fører til at høye avsetnings-effektiviteter og høye fordampningshastigheter kan anvendes slik at det forhindres blanding i dampfasen, men rotasjonen av kollektoren vil gjerne i tilstrekkelig samme grad utjevne sammensetningen av avsetningen, idet denne ellers ville være ujevn på grunn av inhomogenitetene i metall damp-strømmen. Under gunstige forhold kan 85% eller mer av det fordampede metall oppsamles.

Et apparat som kan anvendes for utøvelse av oppfinnelsen omfatter for eksempel en vakuum- eller lavtrykksbeholder, flere fordampningskilder og en anordning for suksessivt å føre kollektoren, hvorpå det fordampede metall skal avsettes, over fordampningskildene, samt monteringsinnretninger for å holde en roterbar temperatur-regulert kollektor over fordampningskildene og innretninger for å sette kollektoren i kontinuerlig rotasjon

129055

omkring en omtrent loddrett akse under avsetningsoperasjonen, slik at en rekke suksessive lag av metall avsettes på kollektoren. Kollektoren er helst en vannrett skive innrettet til å roteres omkring en i praksis loddrett akse og fordampningskilden er anbragt under denne. Når en slik roterende kollektor anvendes, kan fordampningskilden anordnes slik at mer enn en bestanddel av legeringen kan fordampes fra den samme kilde, f.eks. som beskrevet i det følgende, eller individuelle kilder kan anordnes for separate bestanddeler av legeringen. Det kan selvfølgelig anvendes en kombinasjon av disse metoder. Med fordel kan de individuelle kilder være beholdere anordnet med sine lengde-akser anordnet radialt under kollektoren.

Apparatet kan også med fordel omfatte lukkrinnretninger hvorved legeringsbestanddelene under arbeidet kan forhindres fra å avsettes på kollektoren før dette ønskes. Det er fordelaktig å anordne individuelle kilder med individuelle lukkere.

Fordampningskildene kan etterfylles kontinuerlig på passende måte og med fordel kan en trådtilførselsinnretning og en tetning i beholderveggen anordnes for hver individuell kilde, slik at under arbeid kan hver individuell kilde etterfylles ved å føre en tråd av det angjeldende material gjennom tetningen i veggen i vakuumbeholderen.

Apparatet kan også med fordel omfatte innretninger for overvåking av bakgrunns-gasstrykket i vakuumbeholderen, varmetilførselen til og temperaturen for fordampningsinnretningene, fordampning- og avsetnings- hastigheter og også temperaturen for kollektoren. Det kan med fordel anordnes en eller flere elektronstråle-kanoner anordnet slik at fordampningskilden, under drift oppvarmes ved elektronstråleoppvarming. Passende apparatur for utførelse av fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse skal beskrives i form av eksempelvis utførelsesformer med henvisning til de vedføyde tegninger, hvori:

129055

Fig. 1 er et skjematisk riss av apparatet i delvis tverrsnitt.

Fig. 2 og 2a viser den temperaturstyrbare, roterbare kollektor i tverrsnitt.

Fig. 3 viser i tverrsnitt en ildfast digel for fordampning av metall.

Fig. 4 viser skjematisk et alternativt plan-arrangement for fordampningskildene og

Fig. 5 er en grafisk fremstilling som viser innvirkningen av substrattemperatur og lagtykkelse på dannelsen av porøsitet mellom søylene i binære aluminiumbaserte legeringer med nikkel.

Fig. 1 viser apparatet omfattende en vakuumbeholder 10, som kan evakueres ved hjelp av vanlig utstyr for olje-diffusjonspumpeanlegg 11, hvori trykket overvåkes ved hjelp av en ioniseringsmåler 12. Trykkbeholderen 10 rommer to ildfaste digler 13 og 14 forsynt med varmeinnretninger 15 og 16. Elektrisk strøm for varmeinnretningene 15 og 16 tilføres ved hjelp av elektriske ledninger 17 og 18 som kommer inn gjennom tetninger 19 og 20 i vakuumbeholderen 10. De ildfaste digler 13 og 14 er forsynt med individuelle lukkere 21 og 22 som behandles ved hjelp av utvendige håndtak 23 og 24 gjennom tetninger 25 og 26.

En roterbar kollektor-sammensetning 27 montert på en aksel 28 omfatter en kollektorplate 29 montert på et rør 30. Akselen 28 kan fritt rotere i lagre 31 og 32 inne i et deksel 33 som er løsbart festet til vakuumbeholderen 10. For å opprettholde vakuumet inne i denne vakuumbeholderen 10 er dekslet 33 forsynt med spesielle tetninger 34, 35 og 36 som hviler på akselen 28, og rommet 37 mellom lagrene 31 og 32 holdes tomt ved hjelp av et hjelpepumpesystem 38.

Kollektorsammensetningen 27 roteres ved hjelp av en motor 39 som virker på akselen 28 gjennom en remskivetransmisjon.

129055

En vannkappe 40 strekker seg rundt akselen 28 og er festet til en plattform 41 hvorigjennom akselen 30 stikker ut. Vann kommer inn i vannkappen 40 gjennom innløpsrørene 42 og 43 og føres inn i kollektorsammensetningen 27 gjennom passende anbragte hull i akselen 28, forlater akselen 28 gjennom andre hull og forlater så vannkappen 40 gjennom utløpsrør 44 og 45. Sirkulasjonen av vann som varmevekslingsmedium er illustrert i detalj i fig. 2 og 2a. En omdreiningsteller og en turteller 46 drevet av en rem 47 fra en remskrive 48 er montert på plattformen 41 for å overvåke omdreiningshastigheten av kollektorsammensetningen. På plattformen 41 er også montert en styreinnretning for kollektorsammensetningen, ikke vist i fig. 1, men som fremgår av fig. 2 og 2a.

Fig. 2 og 2a viser i snitt kollektorsammensetningen 27, akselen 28, monteringen av akselen 28 på sine lagre 31 og 32 i dekslet 33 på vakuumbeholderen (ikke vist) og vannkappen 40.

Kollektorsammensetningen 27 består av kollektorplaten 29 i ett stykke med et rør 51 hvis tverrsnitt minsker trinnvis bort fra kollektorplaten 29. Ved sin øvre ende er røret 51 skrudd fast til en øvre plate 52 i ett stykke med akselen 28 og en O-ringtetning 53 forseglar det indre av kollektorsammensetningen fra det indre av vakuumbeholderen (ikke vist). Inne i boringen i røret 51 er det anbragt en stempelsammensetning 54 montert på en indre akselsammensetning 55 som strekker seg oppover inne i akselen 28.

Akselen 28 består av et lastbærende ytre rør 56; som hviler mot lagrene 31 og 32 og er påmontert en remskive 57 for rotasjon av sammensetningen. Vannkappen 40 er delt i et øvre utgangskammer 58, et øvre inngangskammer 59, et nedre inngangskammer 60 og et nedre utgangskammer 61 ved hjelp av avstandsstykker 62 og spesielle pakninger 63 anordnet for å tillate rotasjon av akselen 28, men forhindre sammenblanding av innholdet i de forskjellige kammere 58, 59, 60 og 61.

Vann som et varme-utvekslingsmedium sirkuleres gjennom den roterbare anordning for avkjøling og temperaturstyring.

129055

Hovedsirkulasjonen består av avionisert vann og går inn gjennom det øvre innløpsrør 42 inn i det øvre inngangskammer 59 i vannkappen 40, passerer gjennom rundt omkretsen anordnede huller 64 i sylindere 56 og ned gjennom et ringformet rom 65 mellom den ytre overflate av den indre akselsammensetning 55 og innersiden av et indre rør 66 i akselen 28 til et rom 67 inne i boringen i røret 51 på den side av stemplet 54 som vender bort fra kollektorplaten 59. Stemplet 54 er forsynt med huller 68 anordnet rundt den indre akselsammensetning 55, og det indre av stemplet 54 er konstruert slik at vann som går inn gjennom hullene 68 strupes slik at det passerer over øvre spalter 69 i kontakt med innersiden av røret 51 før det passerer gjennom nedre spalter 70 og oppover gjennom et ringformet rom 71 inne i den indre akselsammensetning 55.

Stemplet er forsynt med to O-ring-pakninger 72 og 73 hvorav den nedre forhindrer lekkasje av vann inn i rommet 74 mellom stemplet 54 og kollektorplaten 29.

Vannet passerer opp det ringformete rom 71 gjennom rundt omkretsen anordnede hull 75 inn i et ytterligere ringformet rom 76 inne i den indre akselsammensetning 55, deretter gjennom rundt omkretsen anordnede huller 77 i den indre akselsammensetning 55 og inn i det øvre utløpskammer 58, hvorefter det tømmes ut gjennom det øvre utløpsrør 44. Dette vann avkjøles og resirkuleres deretter.

Den roterbare kollektorsammensetning 27 har en ekstra vannsirkulasjon som avkjøler lagrene 31 og 32. Vann går inn i det nedre inngangskammer 60 gjennom et rør 43 og passerer gjennom rundt omkretsen anordnede hull inn i den første akselsammensetning og inn i et ringformet rom 79. Vannet passerer ned gjennom det ringformete rom 79 gjennom rundt omkretsen anordnede hull 80 og inn i et ytterligere ringformet rom 81 ved siden av den indre vegg i det ytre rør 51 på akselen 28. Ved passeringen oppover gjennom det ringformete rom 81 avkjøles vannet veggene i akselen 28 og dermed lagrene 31 og 32 hvorefter det forlater akselen 28 gjennom rundt omkretsen anordnede hull 82 og går inn i det nedre utgangskammer 61 hvorfra det tømmes ut til et avløp

129055

gjennom et rør 45.

Et utvendig gjenget rør 83 er montert på plattformen 41 og disse deler av akselen 28 og den indre akselsammensetning 55 som strekker seg over plattformen 41 stikker inn i det utvendig gjengete rør 83.

Fig. 2a illustrerer innretningene for å styre posisjonen for stemplet 54 inne i røret 51. Toppen av den indre aksel-sammensetning 55 stikker frem forbi enden av akselen 28 inn i det utvendig gjengete rør 83 og har en omkretsrille 90 positivt i inngrep med den nedre kant av et hode 91 med en oppoverrettet flens 92 hvorpå det løper et lager 93. Det utvendig gjengete rør 83 er i inngrep med to innvendig gjengete ringer 94 og 95 som mellom seg fastholder en ugjenget løst tilpasset ring 96 som er fastskrudd gjennom langsgående spalter (skruer og spalter ikke vist) i det utvendig gjengete rør 83 til en bærer 97 hvori lagret 93 er montert.

Når de innvendige gjengete ringer 94 og 95 skrues oppover og nedover det utvendig gjengete rør 83 overføres bevegelsen til stemplet 54 ved hjelp av bæreren 97, hodet 91, og den indre akselsammensetning 55. På denne måte kan posisjonen for stemplet 54 inne i røret 51 styres.

Fig. 2 viser også et termopar 84 hvormed temperaturen for kollektorplaten 29 overvåkes og kollektorplaten 29 er forsynt med en oppvarmingsinnretning 85. Et stivt smalt rør 86 strekker seg fra platen 29 gjennom et rørformet rom 87 inne i den indre akselsammensetning 55 til hodet 91 og bærer elektriske ledninger til termoparet 84 og oppvarmingsinnretningen 85. Hodet 91 er forsynt med en sleperingsammensetning 98 hvorigjennom elektrisk forbindelse oppnås til termoparet 84 og oppvarmingsinnretningen 85. Rommet 87 forbindes til atmosfæren ved hjelp av hull 99 i hodet 91 og utgjør en sikkerhetsventil hvis vann skulle lekke ut fra stemplet 54 når kollektorplaten 29 er varm nok til å fordampe det.

129055

Under arbeid kan temperaturen for kollektorplaten 29 styres med en nøyaktighet på 5°C selv når den utsettes for plutselige varmebølger ved å legges åpne for metallkildene ved begynnelsen av avsetningen.

Fig. 3 viser i tverrsnitt en typisk fordampningskilde som antydnet skjematisk i fig. 1, hvori en sintret karbondigel 13 understøttes på tre hule molybdenben 100 hvorav det ene inneholder et Wolfram-iridium termopar 101 for å indikere kilde-temperaturen. Varme tilføres ved hjelp av en oppvarmingsinnretning 15 med tautalblikk innenfor molybden-stråleskjermer 102. Slike kilder kan anvendes en for hver bestanddel som vist i fig. 1 eller en annen digel, vist ved hjelp av den strekprikkete linje 103, kan anbringes inne i den første digel 13 til å fremskaffe en kilde for samtidig fordampning av to separate bestanddeler. Denne metode er bare effektiv hvis de to bestanddeler har passende fordampningskarakteristikker. For å bestemme hvorvidt to metaller har passende fordampningskarakteristikker er det nødvendig å betrakte deres relative damp-trykk, de mengdeandeler av metaller som søkes innført i legeringen, og de relative overflatearealer av metall frembragt av de spesielle anvendte par av ildfaste digler.

Fig. 4 viser et skjematisk planriss av en alternativ kildeinnretning hvori bestanddelene fordampes fra tre kar 110 anordnet med deres akser i vinkel 120° fra hverandre på en sirkulær bunnplate. Møtepunktet for aksene er under midtpunktet for kollektorplaten 29 (vist i fig. 1). Innholdet av karene 110 oppvarmes ved hjelp av elektronstråler fra elektrokanoner 112 og temperaturen og oppvarmingsgraden for hvert av karene kan styres uavhengig. Det innses selvfølgelig at det kan anvendes færre enn eller flere enn tre kar 110 avhengig av antallet av bestanddeler som søkes fordampet.

Fordeler som oppnås ved bruk av elektronstråleoppvarming er at bare overflaten av det smeltede metall heves til den temperatur som kreves for fordampning, og muliggjør at reaktive ildfaste materialer kan fordampes med et minimum av forurensning ved

129055

reaksjon av metallet med fordampningsbeholderen.

Avstanden mellom kollektorplaten og metallkildene må være tilstrekkelig til at elektronstrålene tillates å nå fordampningskildene uten å slå an mot kollektorplaten.

Under arbeid anbringes materialet, eller de materialer som skal fordampes, i de ildfaste digler 13 og 14, apparatet lukkes og evakueres. Med lukkerne 21 og 22 på plass heves den roterbare kollektorsammensetning 27 til sin driftstemperatur ved hjelp av oppvarmingsinnretningen 85 og roteres med ønsket hastighet. De ildfaste digler 13 og 14, fremdeles med lukkerne 21 og 22 i stilling, heves sakte til nesten den temperatur som skal anvendes under fordampningen og deretter fjernes lukkerne 21 og 22 og de ildfaste digler heves hurtig til den endelige fordampningstemperatur og holdes der under løpet av avsetningen.

Når lukkerne åpnes, skrues de innvendig gjengede ringer 94 og 95 nedover det utvendig gjengede rør for å føre stemplet 54 mot kollektorplaten 29 for å øke hastigheten for varmebortføring inntil termisk likevekt oppnås og temperaturen på kollektorplaten forblir konstant ved den ønskede verdi.

Etter at tilstrekkelig metall er blitt avsatt lukkes lukkerne 21 og 22, oppvarmingsinnretningene 15 og 16 slås av og hele apparatet får avkjøles mens det fremdeles er under vakuum.

Etter kjøling brytes vakuuet og avsetningen fjernes fra kollektorplaten 29 for ytterligere behandling.

Avsetningen kan varmebehandles for fjernelse fra kollektorplaten 29, eller endog for avlastingen av vakuuet ved bruk av oppvarmeren 85, og kan etter fjernelse underkastes hvilke som helst av de behandlinger som er kjent innen metallbearbeidningsteknikken for å oppnå ønskede egenskaper.

129055

Det foregående er en beskrivelse av en typisk avsetning, men detaljene kan varieres, f.eks. kan avsetningen etter avsetning for fjernelse fra vakuumet underkastes en varmebehandling ved hjelp av oppvarmingsinnretningen 85, eller kollektorplate-temperaturen kan varieres under avsetningen, eller mer enn to metaller eller metallforbindelser kan avsettes, eller bare et metall og en gass, f.eks. oksygen.

I det følgende skal noen utførelsesformer for avsetning av metall fra dampfase som omhandlet i det foregående beskrives.

Eksempel 1.

En aluminium-nikkel-avsetning ble fremstilt på følgende måte:

Apparatet besto av en klokkeformet avkjølt krukke av rustfritt stål på et avkjølt underlag. To fordampningskilder ble anbragt på underlagsplaten. De besto av ildfaste digler inneholdende det metall som skulle fordampes, oppvarmet av tantal-platestråleoppvarmere innenfor molybdenplate-strålingsskjerm-sammensetninger. Temperaturen i hver ovn ble målt med et termopar anordnet nær den ildfaste digel, dvs. i digelunderlaget.

Omtrent 2 cm over toppkantene av de ildfaste digler ble en aluminiumslegerings-kollektor rotert omkring en loddrett akse som lå midtveis mellom sentrene for de ildfaste digler. Temperaturen på denne kollektor ble styrt og målt under rotasjonen. Kollektoroverflaten var 16 cm i diameter.

Kollektoroverflaten ble først polert, deretter vasket med rensemiddel, skylt med vann og tørret i en ovn.

Et stykke som veide 205 gram av en 99,99% aluminiumråblokk ble tilsvarende vasket og tørret og tilsvarende med et stykke av en nikkelstang som veide 56 gramm. Aluminiumet ble anbragt i en sintret karbondigel med 5,7 cm diameter i en av bestrålingsovenene, og nikkel i en aluminiumoksyddigel med 3,5 cm diameter i den andre.

129055

Apparatet ble lukket og beholderen ble evakuert med et diffusjons-pumpesystem til et mål trykk på 3×10^{-5} torr.

Lukkerne ble anbragt over de ildfaste digler, kollektoren ble rotert og hevet til en temperatur på 300°C . Kollektoren ble rotert ved 400 omdreininger pr. minutt under resten av eksperimentet.

De to fordampningskilder ble så oppvarmet gradvis i løpet av et tidsrom på 50 minutter, til en temperatur på omtrent 200°C under de endelige verdier og lukkerne ble åpnet, den som befant seg over aluminiumet omtrent 10 sekunder før den som befant seg over nikkelet. Under de neste fire minutter ble fordamperne bragt opp til de endelige fordampningstemperaturer og holdt der i de følgende 114 minutter. Det målte trykk falt i løpet av denne tid fra 6×10^{-5} til 1×10^{-5} torr.

Etter dette ble lukkerne lukket, den elektriske strömtilførsel til fordamperne og kollektoren ble slått av og hele apparatet fikk stå og avkjøles under vakuum til nær romtemperaturen.

Avsetningen ble skrellet av fra kollektoren i ett stykke ved hjelp av en kniv. Det ble funnet at 156 gram aluminium og 8 gram nikkel hadde fordampet og at avsetningen på kollektoren veide 139 gram og at nikkelinnholdet var omtrent 7%.

Avsetningen ble skåret i flere stykker og ble varmvalset med mellomliggende anløpninger ved 140°C . Et stykke som målte $2,5 \times 8$ cm ble først slipt omtrent plant til en tykkelse på 0,3 cm og ble valset med 6 passeringer, med en anløpning mellom hver passering, til en endelig tykkelse på 0,8 millimeter. Hårdheten i denne tilstand var 110 kg/mm^2 , strekkfastheten var 3520 kg/cm^2 og forlengelsen 5,5%.

Eksempel 2.

En avsetning av aluminium og jern, inneholdende omtrent 5 vektprosent jern ble fremstilt i apparatet beskrevet i eksempel 1

129055

og i den foregående tekst. Denne avsetning og alle andre som er angitt i eksemplene hadde variert tykkelse og sammensetning. Avsetningen var tynn ved kantene og ved midten og hadde en ring av tykt material ved tilnærmet radien for digelsentrene. Det var dette tykke material som ble anvendt for bearbeidelse, varmebehandling og mekanisk prøving.

Den kjemiske sammensetning refererer til dette område.

Vekt av aluminiumråblokk	205,1 g
Vekt av sintret karbondigel	25,6 "
Diameter av karbondigel	5,74 cm
Vekt av forhåndsmeltet jern- rondel	54,0 g
Vekt av aluminiumoksyddigel	56,0 g
Diameter av aluminiumoksyddigel	3,54 cm

Aluminiuminnholdet var 99,99%. Jernet var svensk jern, tidligere vakuumsmeltet, og kollektor, råblokker og digler ble vasket med rensemiddel, skyllet med vann og tørret, idet kollektoren først hadde vært polert. Aluminiumet ble anbragt i den sintrede karbondigel i en av fordampningsovnene og jernet i aluminiumoksyddiglen i den annen ovn. Lukkerne ble anbragt over de ildfaste digler, apparaturen ble montert og lukket, og beholderen ble pumpet ut til 1×10^{-5} torr.

Kollektoren ble oppvarmet ved hjelp av en innvendig oppvarmer 85 til en målt temperatur på 350°C og ble rotert ved 85 omdreininger pr. minutt. Aluminiumoppvarmeren ble slått på, og etter omtrent en time ble lukkeren over aluminiumkilden åpnet. På omtrent samme tid ble jernoppvarmeren slått på og stemplet ble senket inne i 51 for å redusere kollektortemperaturen. 10 minutter etter åpningen av lukkeren over aluminiumet viste kollektor-termoparet 150°C og temperaturen på kollektoren ble holdt stabil for resten av avsetningsperioden. Etter ytterligere 10 minutter ble lukkeren over jernet åpnet, og 6 minutter senere hadde begge oppvarmere sine endelige innstillinger og

129055

de ble holdt stabilt på disse deretter. 150 minutter etter åpningen av den første lukker ble begge lukkere lukket og oppvarmerne slått av. Under denne tid steg det trykk som ble angitt av ioniseringsmåleren, til et maksimum på $7,2 \times 10^{-5}$ torr hvorefter det gradvis falt til $8,7 \times 10^{-6}$ torr.

Vekten av fordampet aluminium var 139,3 gram og av fordampet jern 7,1 gram. Avsetningen ble fjernet fra kollektoren ved gnisterosjon. Den var sprekkfri og jerninnholdet var 5,2 vektprosent.

Et stykke av avsetningen ble kuttet ut fra det tykke område. Det ble presset ved 320° i to trinn til en tykkelse på 3 mm til 0,15 mm. Det ble så valset ved 250°C ved fire passeringer til 0,6 mm. Et prøvestykke for strekkstyrke ble bearbeidet og prøvet ved romtemperatur med følgende resultater.

Strekkfasthet	5000 kg/cm ²
Flytespenning 0,1% varig forlengelse	3520 kg/cm ²
Forlengelse %	8
Young's modulus	$0,72 \times 10^5$ kg/cm ²

Eksempel 3.

En jern-aluminiumavsetning ble gjort på følgende måte.

Vekt av aluminiumråblokk	205,2 g
Diameter av karbondigel	5,7 cm
Vekt av jernrondel	36,7 g
Diameter av aluminium- oksyddigel	3,5 cm

Den samme mengde av aluminium og jern ble anvendt som i eksempel 2.

Innholdene av apparatet og kollektoren, ble fremstilt som ovenfor beskrevet.

129055

Beholderen ble lukket og pumpet ut til 1×10^{-5} torr. Kollektoroppvarmeren ble slått på. Når kollektor-termoparet viste 380°C ble aluminium-kildeoppvarmeren slått på, og kollektoren ble rotert ved 170 omdreininger pr. minutt og holdt på denne hastighet deretter. 55 minutter senere ble lukkeren over aluminiumet åpnet, jernkildeoppvarmeren ble slått på og kollektortemperaturen ble redusert. Etter ytterligere 15 minutter hadde kollektoren nådd 150°C og den ble holdt på denne temperatur for resten av avsetningen.

17 minutter etter åpning av den første lukker ble lukkeren over jernet åpnet. 13 minutter senere hadde begge kilder oppnådd de ønskede temperaturer og de ble holdt stabile der. 150 minutter etter åpningen av den første lukker ble begge lukkere lukket og oppvarmerne slått av. Under prøven steg det trykk som ble angitt av ioniseringsmåleren til 1×10^{-4} torr, og det falt senere til 2×10^{-5} torr.

Vekt av fordampet aluminium	185,8 g
Vekt av fordampet jern	6,1 g

En prøve ble kuttet fra den tykkerste del av avsetningen, etter at denne var blitt gnisterodert fra kollektoren. Den ble presset i to trinn ved 300°C fra fire millimeter til 1,5 millimeter og ble så valset i fire passeringer ved 300°C fra 1,5 millimeter til 0,65 millimeter. En strekkprøveplate ble bearbeidet og prøvet ved romtemperatur med følgende resultater.

Strekkfasthet	4720 kg/cm^2
Flytespenning 0,1% varig forlengelse	3650 kg/cm^2
Forlengelse %	4
Young's modulus	$0,7 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$

Mikronprøveanalyse av et tverrsnitt av trådlengden viste at jerninnholdet var ujevnt og lå hovedsakelig i området 1,0 til 3,4%.

129055

Eksempel 4.

En titanaluminium-avsetning ble fremstilt på følgende måte:

Vekt av aluminiumråblokk	205,6 g
Diameter av sintret karbon- digel for aluminium	5,72 cm
Vekt av lysbuesmeltet titanrondel	39,4 g
Diameter av sintret karbondigel for titan	4,5 cm

Titanet besto av svampmaterial som var vakuumsmeltet og hadde brinell-hårdhet 90.

Avsetningen ble igangsatt på den måte som er beskrevet ovenfor, med følgende endringer:

- (a) Rotasjonshastighet for kollektor 400 omdreininger pr. minutt.
- (b) Begge kilder ble varmet opp sammen med lukkerne lukket.
- (c) Med kollektoren ved 380°C ble lukkeren over titanmetallet åpnet ti sekunder etter lukkeren over aluminiummetallet.
- (d) Kollektoren ble holdt ved 380°C hele tiden.
- (e) Avsetningen ble stoppet 77 minutter etter åpningen av den første lukker.
- (f) Avsetningen ble fjernet fra kollektoren i ett stykke ved hjelp av en kniv for å løsne det.

Vekt av fordampet aluminium	130,4 g
Vekt av fordampet titan	9,4 g
Vekt av avsetning	116 g

129055

Kjemisk analyse av det tykke område
ga et titaninnhold på

6,5%.

Prøvestykker ble tilskåret og bearbeidet på følgende måte:

Pressing ved 300°C fra 2,7 mm til 1,2 mm i to trinn. To strekkstyrke-prøvestykker ble bearbeidet og prøvet ved romtemperatur.

Prøvestykket A ble prøvet i presset tilstand og prøvestykket B etter oppvarming i 1000 timer ved 200°C med følgende resultater:

	0,1% flytespenning kg/cm ² *	Strekkfasthet kg/cm ²	Forlengelse %	Young's modulus x 10 ⁶ kg/cm ²
A	2780	4750	5	0,72
B	3660	4720	6	0,75

* flytespenning ved 0,1% varig forlengelse.

Eksempel 5.

En krom-aluminiumavsetning ble fremstilt på følgende måte:

Vekt av Al-råblokk	205,0 g
Diameter av karbondigel	5,75 cm
Vekt av kromflak (elektrolytisk)	40,3 g
Diameter av karbondigel for krom	4,5
Apparatet sammensatt og utpumpet til 1×10^{-5} torr	
Kollektoren oppvarmet til 300°C	

Begge fordampningsoppvarmere ble så slått på med lukkerne i stilling. Kollektoren roterte hele tiden med 400 omdreininger pr. minutt og ble holdt ved 300°C.

40 minutter senere ble lukkeren over aluminiumskilden åpnet og 10 sekunder senere ble lukkeren over kromkilden åpnet 101

129055

minutter etter at lukkeren over aluminiumskilden var åpnet ble begge lukkere lukket og oppvarmerne slått av.

Vekt av fordampet Al	144,5 g
Vekt av fordampet Cr	10,0 g

Avsetningen ble spaltet av fra kollektoren ved hjelp av en kniv. Krominnholdet i den tykkeste del var omtrent 5½%.

Et stykke av avsetning (A) ble presset ved 350°C i to trinn fra 3,5 mm til 1,1 mm, og ble så valset ved 305°C ved fire passeringer fra 1,1 til 0,6 mm og ble så oppvarmet i 1000 timer ved 200°C. Et annet stykke (B) ble presset ved 340°C fra 3,5 mm til 1,2 mm.

Et strekk-prøveark ble bearbeidet fra hvert stykke og prøvet ved romtemperatur med følgende resultater:

Prøvestykket	0,1% flytespenning	Strekkfasthet	Forlengelse	Young's modulus
	kg/cm ² *	kg/cm ²	%	x 10 ⁶ kg/cm ²
A	3500	3710	4	0,8
B	3190	4300	4	0,79

* Flytespenning ved 0,1% varig forlengelse.

Eksempel 6.

En mangan-aluminiumavsetning ble fremstilt på følgende måter:

Vekt av Al-råblokk	205,3 g
Diameter av karbondigel	5,72 cm
Vekt av manganflak	56,1 g
Diameter av aluminiumoksyddigel	3,12 cm

Apparatet ble satt sammen og utpumpet som vanlig. Kollektoren ble bragt opp på 300°C og holdt der og ble rotert med 400 omdreininger pr. minutt hele tiden.

Kildeoppvarmere for Al og Mn ble slått på når kollektoren nådde

129055

300°C. 45 minutter senere ble lukkeren over aluminiumkilden åpnet og 15 sekunder senere ble lukkeren over mangankilden åpnet. Avsetningen ble fortsatt i 140 minutter, idet ioniseringsmåleren ga et trykk for bakgrunnsgassen mellom $1,3 \times 10^{-5}$ og 5×10^{-6} torr.

Vekt av fordampet aluminium	158,7 g
Vekt av fordampet mangan	8,3 g
Manganinnhold i den tykkeste del av avsetningen funnet ved kjemisk analyse var	5,0 %
Maksimal tykkelse av avsetningen	4 mm

Eksempel 7.

En nikkelaluminiumavsetning ble fremstilt på følgende måte:

Vekt av Al-råblokk	205,3 g
Diameter av karbondigel	5,7 cm
Vekt av nikkelstang	44,0 g
Diameter av aluminiumdigel for Ni	3,1 cm

Apparatet ble satt sammen og pumpet ut til 1×10^{-4} torr.

Kollektoren ble oppvarmet til 310°C og de to fordampningskilder ble slått på. Kollektoren ble rotert ved 400 omdreininger pr. minutt. 57 minutter etter at kildeoppvarmerne var slått på ble lukkeren over Al metallet åpnet etterfulgt av åpning av lukkeren over nikkelmetallet. Kollektoren befant seg da ved 320°C og ioniseringsmåleren leste $1,2 \times 10^{-4}$ torr. Kollektortemperaturen ble redusert inntil den 23 minutter senere nådde 177°C hvor den ble holdt for resten av avsetningen. Ved dette tidspunkt ble rotasjonshastigheten for kollektoren øket til 1000 omdreininger pr. minutt og ble holdt der for resten av perioden. Bakgrunns-trykket forble ved omtrent 1×10^{-4} torr. 111 minutter etter åpning av lukkerne ble de igjen lukket og strømmen ble slått av. Avsetningen ble spaltet av fra kollektoren i et stykke med en kniv.

129055

Vekt av fordampet Al	133,6 g
Vekt av fordampet Ni	4,7 g
Vekt av avsetning	120,0 g
Maksimal tykkelse av avsetning	3 mm
Nikkelinnhold i det tykke parti, ved kjemisk analyse	4,3%

Et stykke av avsetningen ble presset ved 190°C fra 3 mm til 2,5 mm. Det ble så valset ved 175°C i fire passeringer fra 2,5 til 0,6 mm. Et strekkprøveark ble bearbeidet og ble prøvet ved romtemperatur med følgende resultater.

0,1% flytespenning	Strekkfasthet	Forlengelse	Young's modulus
kg/cm ² *	kg/cm ²	%	x 10 ⁶ kg/cm ²
3780	5250	6	0,71

* flytespenning ved 0,1% varig forlengelse.

Eksempel 8.

Lignende avsetninger ble fremstilt av aluminium med silisium, magnesium, kobolt, antimon og kobber.

En rekke eksperimenter ble utført som beskrevet i det foregående for å bestemme effekten av substrattemperatur og tykkelsen av nikkelaget på dannelsen av porøsitet mellom søylene i en binær aluminium/nikkelavsetning. Generelt begunstiger høy substrattemperatur porøsitet mellom søylene og tykke nikkelag har tendens til å forhindre den. I fig. 5 indikerer punkter X nærværet av porøsitet mellom søylene og punkter merket 0 fravær av sådan porøsitet. Det ses at linjen 105 deler den grafiske fremstilling i to deler, nemlig etter forekomsten av porøsitet mellom søylene. Selv om en linje er trukket vil det ses at der er et område innenfor hvilket en veksling fra porøsitet mellom søylene til ikke-forekomst av porøsitet mellom søylene finner sted og ingen skarp delelinje kan her trekkes.

Eksempel 9.

En magnesiumrik magnesiumjernavsetning ble fremstilt på følgende

129055

måte:

En klump av rent magnesium som veide 130,8 g ble anbragt i en sintret karbondigel med diameter 5,7 cm i en fordampningskilde, og 60,2 g jernrondel ble anbragt i en 3,5 cm ren aluminiumoksyddigel i den annen fordampningskilde. Rensingen av disse metaller og av diglene, og prepareringen av kollektoren var det samme som for aluminiumbaserte avsetninger.

Apparatet ble satt sammen og evakuert til 7×10^{-6} torr. Kollektoren ble rotert og oppvarmet til over 300°C . Metallfordampningskildene ble begge slått på. Med kollektoren ved 300°C og roterende ved 268 omdreininger pr. minutt ble lukkeren over magnesiumkilden åpnet. Kollektoren ble avkjølt til 200°C over en periode på 14 minutter og lukkeren over jernet ble så åpnet. 9 minutter senere hadde begge kilder oppnådd konstante forhold som de ble holdt på, og kollektoren ble så holdt ved omtrent $199\text{--}202^{\circ}\text{C}$. 90 minutter etter åpning av den første lukker ble begge lukkere slått av og kollektoren og fordamperne ble avkjølt.

Bakgrunnstrykket var omtrent 1×10^{-5} torr.

Ved åpningen ble det funnet at 38 g magnesium og 5,9 g jern hadde fordampet og dannet en avsetning på kollektoren. Den avsatte avsetning var lagdelt.

PATENTKRAV.

1. Fremgangsmåte for fremstilling av legeringer ved fordampning av de forskjellige bestanddeler i legeringen fra oppvarmede fordampningskilder (13, 14) og avsetning av bestanddelene på en kollektor (29) med regulerbar temperatur inne i et regulerbart lavtrykks- eller vakuum-system, k a r a k t e r i s e r t v e d at overflaten på kollektoren (29) gjentatte ganger føres over fordampningskildene (13, 14), slik at de fordampede legeringsbestanddeler avsettes i suksessive lag på kollektoren og inhomogenitet i legeringen, som måtte forventes som følge av at avsetningen skjer fra individuelle

129055

kilder, derved i det vesentlige elimineres, idet avsetningen av legeringsbestanddelene opprettholdes inntil det er dannet et lag med tykkelse minst lik 0,25 mm og som kan fjernes fra kollektoren for videre bearbeidelse.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fordampningskildene (13, 14) holdes stasjonære mens kollektoren (29) roterer kontinuerlig i forhold til disse.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som kollektor (29) anvendes en skive som roteres omkring en omtrent loddrett akse over fordampningskildene (13, 14).

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1-3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at trykket i systemet holdes på omtrent 10^{-5} torr, og at kollektoren roteres med en hastighet på 50-1500 omdreininger pr. minutt.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 813252

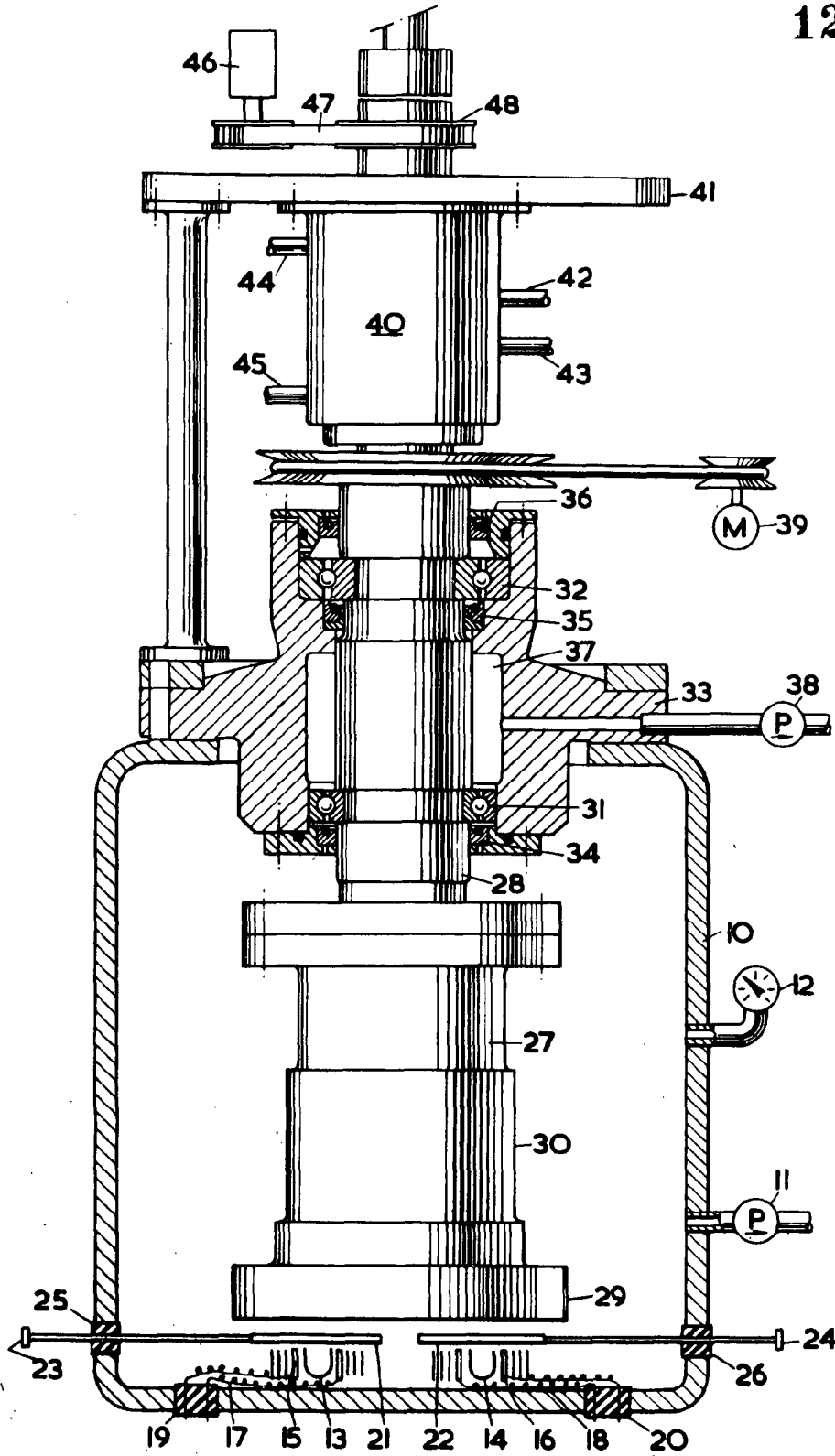
Tysk patent nr. 706359 (40b-1/00)

U.S. patent nr. 2759861 (148-174), 2799600 (117-107/1)

Østerriksk patent nr. 236185 (48b-3/30)

L. Holland: Vacuum Deposition of Thin Films,
London 1960, p. 182-183

129055



129055

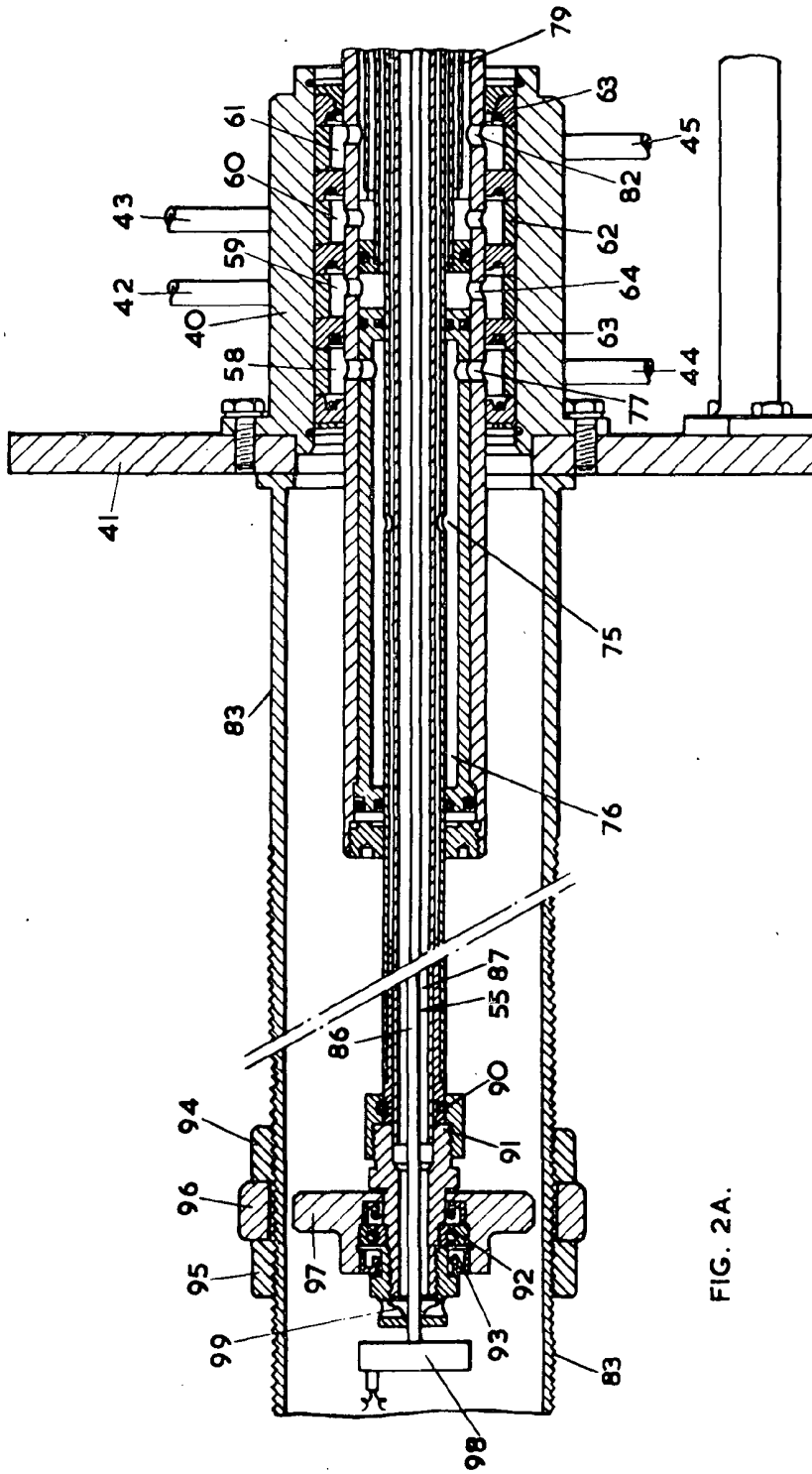


FIG. 2A.

FIG. 2.

129055

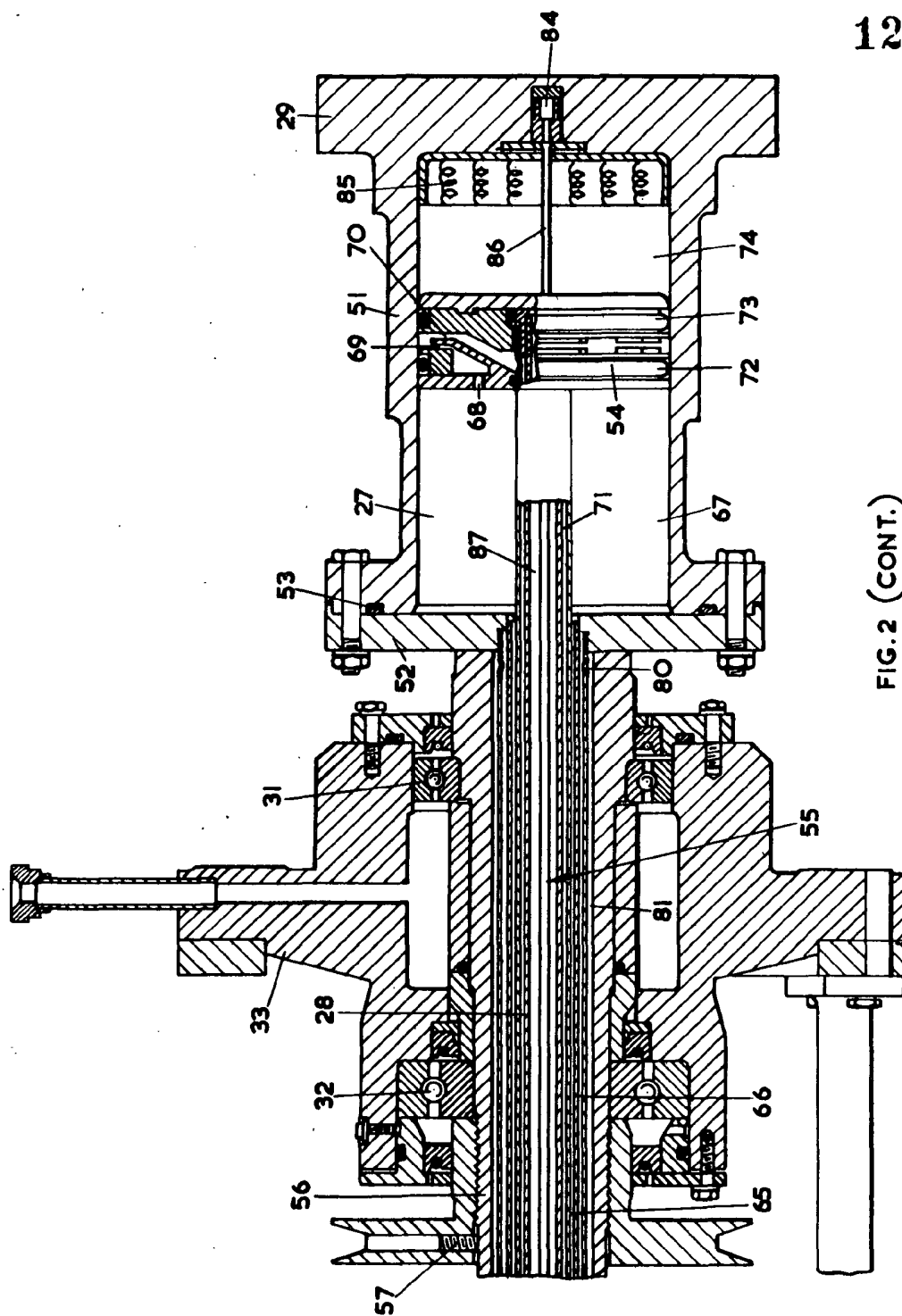
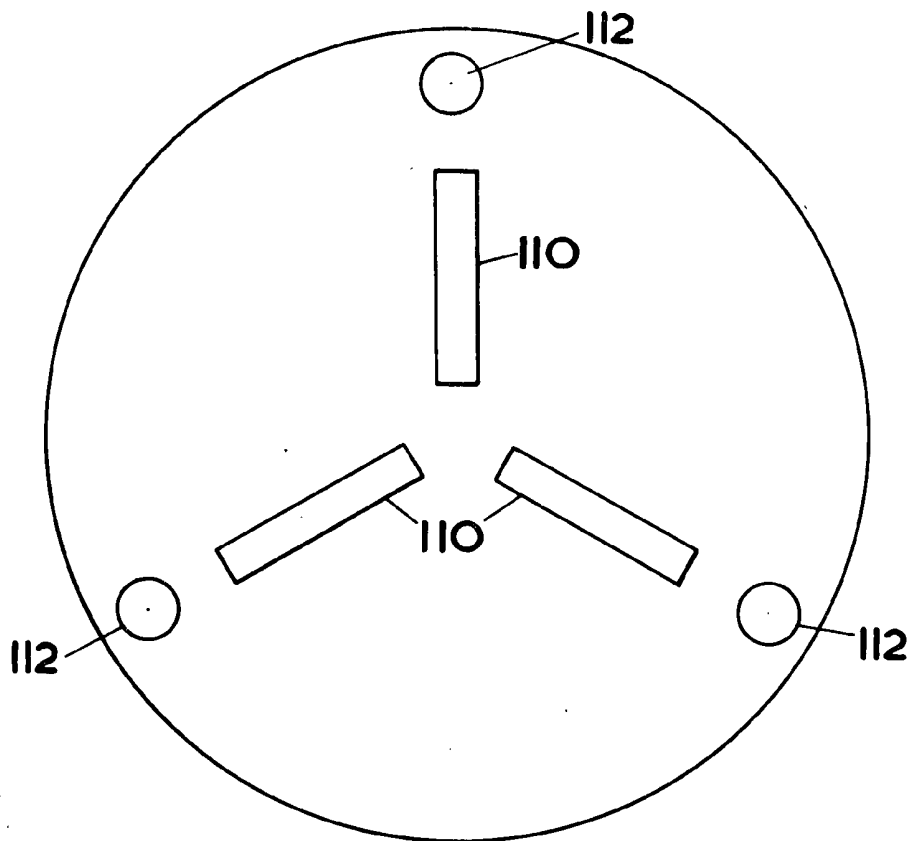
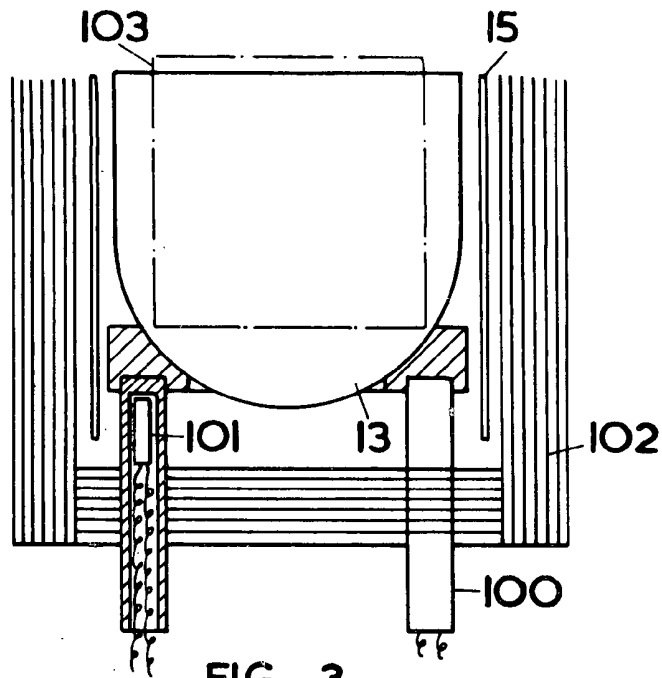


FIG. 2 (CONT.)

129055



129055

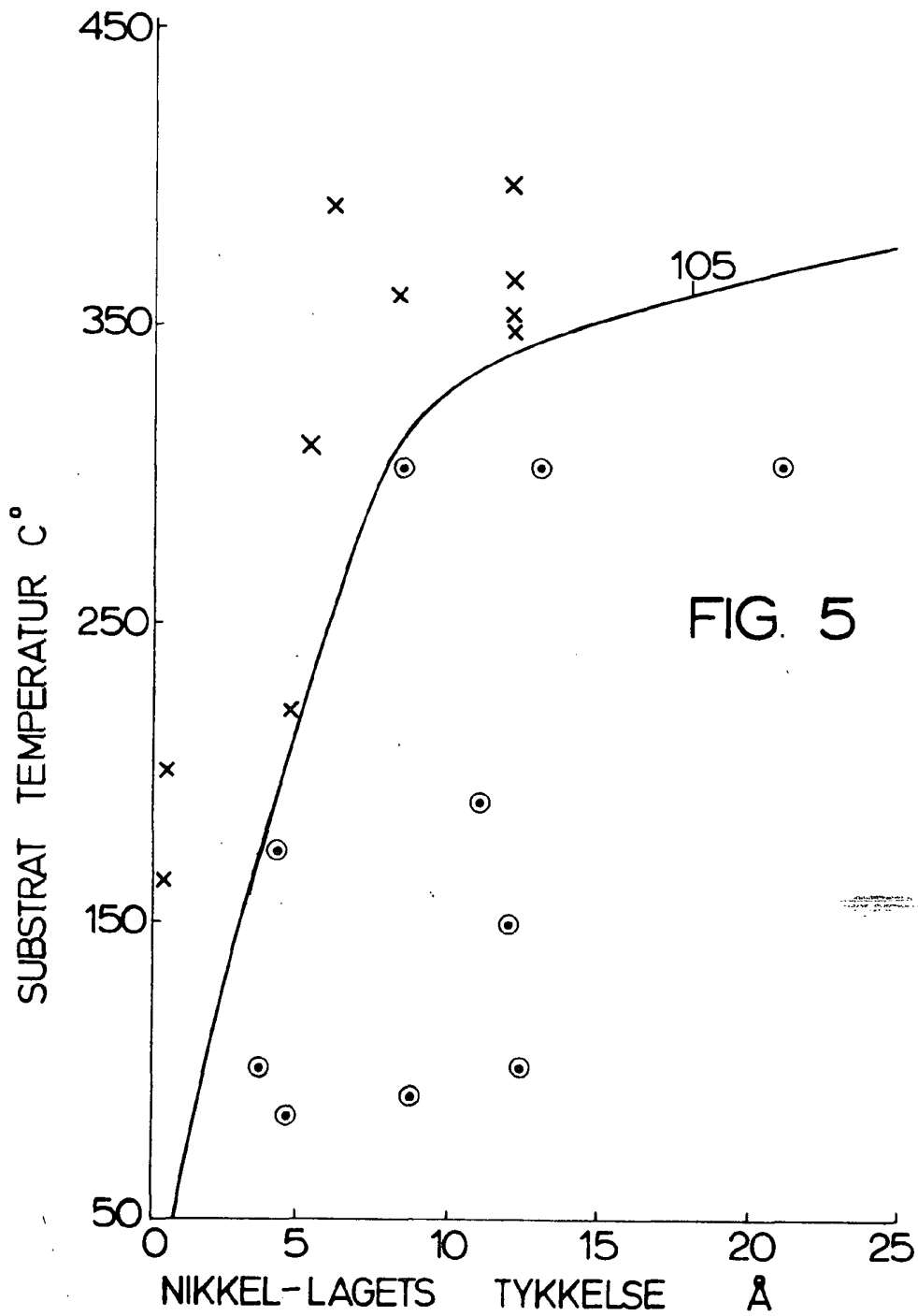


FIG. 5