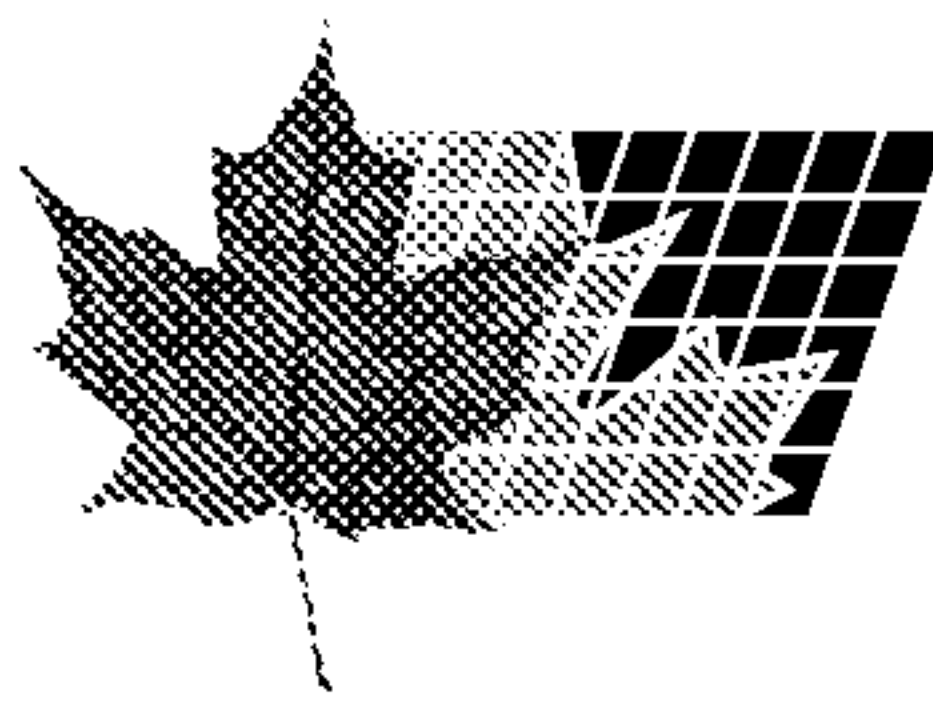




(72) PESAROLO, Roland, FR

(72) MORAND, Claude, FR

(71) SOLLAC, FR

(51) Int.Cl.⁶ C10M 173/02, C10M 107/34, C23F 11/173

(30) 1995/12/14 (95 14834) FR

(54) **SHEET METAL SURFACE TREATMENT METHOD**

(54) **PROCEDE DE TRAITEMENT DE LA SURFACE METALLIQUE
D'UNE TOLE**

(57) Procédé destiné à préparer la tôle à l'emboutissage et/ou à la protéger contre la corrosion, dans lequel on applique une solution aqueuse de polyéthoxylats d'un ou plusieurs dérivés de la lanoline, on sèche ladite surface pour obtenir un dépôt à l'état sec, puis on effectue au moins une opération de huilage sur le dépôt à l'état sec. Ce procédé permet notamment de simplifier les opérations d'emboutissage: même après stockage prolongé, il n'est pas nécessaire de rehuiler la tôle traitée juste avant d'emboutir.

(57) A method for preparing sheet metal for stamping and/or protecting it from corrosion by applying an aqueous solution of polyethoxylates of one or more lanolin derivatives, drying the surface to leave a dry deposit, and performing at least one oiling step on the dry deposit. In particular, the method enables stamping operations to be simplified, as even after prolonged storage, no fresh oiling of the treated sheet is required immediately prior to stamping.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10M 173/02, 107/34, C23F 11/173	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/21793 (43) Date de publication internationale: 19 juin 1997 (19.06.97)
--	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01979

(22) Date de dépôt international: 11 décembre 1996 (11.12.96)

(30) Données relatives à la priorité:
95/14834 14 décembre 1995 (14.12.95) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLLAC
(Société Anonyme) [FR/FR]; Immeuble "La Pacific" - La
Défense 7, 11/13, cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PESAROLO, Roland
[FR/FR]; 18, la Cerisaie, F-13450 Grans (FR). MORAND,
Claude [FR/FR]; 105, demeures des Molières, F-13450
Miramas (FR).(74) Mandataire: VENTAVOLI, Roger; Usinor Sacilor - Direction
Propriété Industrielle, Immeuble "La Pacific" - La Défense
7, 11/13, cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).(81) Etats désignés: CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE,
CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: SHEET METAL SURFACE TREATMENT METHOD

(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT DE LA SURFACE METALLIQUE D'UNE TOLE

(57) Abstract

A method for preparing sheet metal for stamping and/or protecting it from corrosion by applying an aqueous solution of polyethoxylates of one or more lanolin derivatives, drying the surface to leave a dry deposit, and performing at least one oiling step on the dry deposit. In particular, the method enables stamping operations to be simplified, as even after prolonged storage, no fresh oiling of the treated sheet is required immediately prior to stamping.

(57) Abrégé

Procédé destiné à préparer la tôle à l'emboutissage et/ou à la protéger contre la corrosion, dans lequel on applique une solution aqueuse de polyéthoxylats d'un ou plusieurs dérivés de la lanoline, on sèche ladite surface pour obtenir un dépôt à l'état sec, puis on effectue au moins une opération de huilage sur le dépôt à l'état sec. Ce procédé permet notamment de simplifier les opérations d'emboutissage: même après stockage prolongé, il n'est pas nécessaire de rehuiler la tôle traitée juste avant d'emboutir.

Procédé de traitement de la surface métallique d'une tôle.

L'invention concerne un procédé de traitement de la surface métallique d'une tôle, notamment d'une tôle d'acier, destiné à préparer ladite tôle à l'emboutissage et/ou à la protéger contre la corrosion, dans lequel on applique
5 une solution aqueuse de produit de traitement sur ladite surface, on sèche ladite surface, puis on effectue au moins une opération de huilage de ladite surface.

Le brevet EP 0 489 105 B1 décrit un procédé de ce type dans lequel le produit de traitement comprend un sel aquasoluble d'un métal alcalin,
10 notamment du phosphate de potassium.

Avant d'emboutir une tôle, on applique donc sur sa surface une solution de phosphate de potassium puis on sèche la solution appliquée ; les conditions d'application et de séchage sont adaptées pour obtenir un dépôt de phosphate de densité surfacique comprise entre 5 à 40 mg/m².

15 Ensuite, après ce dépôt, on effectue au moins une opération de huilage de la surface (recouverte de ce dépôt).

Quand on a utilisé pour le huilage une huile de lubrification ou d'emboutissage, la tôle ainsi traitée est alors prête à rentrer dans l'outil de mise en forme (par exemple une presse à emboutir).

20 Pour être efficace, ce traitement de surface (phosphatation et huilage) doit être réalisé sur une surface métallique propre, et il est parfois nécessaire de nettoyer la surface de la tôle avant d'appliquer la solution de traitement.

Un tel traitement de surface préalable à l'emboutissage permet de diminuer sensiblement le coefficient de frottement tôle-outil d'emboutissage
25 sans recourir à des huiles fortement additivées, que l'on cherche parfois à éviter notamment pour des raisons économiques.

Le traitement préalable de la surface métallique par une solution de phosphate améliore donc sensiblement les propriétés tribologiques de ladite surface.

30 Ainsi la préparation d'une tôle à l'emboutissage comprend au moins deux opérations, l'une de dépôt d'un produit de traitement (phosphate), l'autre de huilage.

Et parfois même, il faut envisager, après le dépôt d'un produit de traitement, non pas une mais deux opérations de huilage, car, dans la pratique,
35 entre leur fabrication et leur mise en forme, les tôles sont stockées, parfois pendant une période prolongée, supérieure à un mois.

Pendant cette période de stockage, il convient donc de protéger les tôles contre la corrosion.

Après le dépôt d'un produit de traitement (phosphate), on effectue alors d'abord un huilage de protection temporaire contre la corrosion, le huilage de lubrification n'étant effectué que juste avant la mise en forme de la tôle à proprement parler.

- 5 Les huiles de protection sont généralement différentes des huiles de lubrification : une seule opération de huilage ne pourrait donc généralement suffire.

Après stockage, les tôles peuvent donc être embouties, généralement moyennant un deuxième huilage, ou re-huilage de lubrification.

- 10 En conclusion, entre la fabrication et la mise en forme des tôles, on recense les inconvénients suivants :

- au moins deux opérations (dépôt d'un produit de traitement à base de phosphate + huilage), sinon trois en cas de stockage (re-huilage après stockage).

- 15 - une dégradation de la résistance à la corrosion apportée par le huilage de protection, lorsqu'on a procédé avant ce huilage à un dépôt d'un produit de traitement à base de phosphate, ce qui traduit un problème de compatibilité entre la couche de phosphate déposée pour améliorer les propriétés tribologiques et la couche d'huile déposée pour protéger contre la corrosion.

- 20 - un manque de stabilité dans le temps des améliorations tribologiques apportées par dépôt d'un produit de traitement à base de phosphate : ainsi les tôles stockées longtemps sont plus difficiles à emboutir.

- L'invention a pour but de limiter ces inconvénients tout en proposant un traitement de surface offrant à la fois une bonne résistance à la corrosion et
25 une bonne lubrification, même avec une seule opération de huilage.

- L'invention a pour objet un procédé de traitement de la surface métallique d'une tôle, notamment d'une tôle d'acier, destiné à préparer ladite tôle à l'emboutissage et/ou à la protéger contre la corrosion, dans lequel on applique une solution aqueuse de produit de traitement sur ladite surface, on sèche
30 ladite surface, puis on effectue au moins une opération de huilage de ladite surface, caractérisé en ce que :

- le produit de traitement contient des polyéthoxylats d'un ou plusieurs dérivés de la lanoline, lesdits dérivés étant des stéroïdes ou des esters d'alcool gras,

- 35 - les conditions de séchage sont adaptées pour obtenir un dépôt à l'état sec de produit de traitement sur ladite surface, ledit dépôt étant considéré comme étant à l'état sec s'il ne contient plus ou quasiment plus d'eau de composition,

- et l'au moins une opération de huilage est réalisée en appliquant une huile non aquasoluble sur ledit dépôt toujours à l'état sec.

La lanoline est un corps gras d'origine animale.

On l'obtient par exemple par raffinage de la suintine ; la suintine est elle-même issue du lavage de la laine de mouton ; la suintine est considérée habituellement comme une cire comprenant principalement des esters d'alcools gras du type cholestérol, isocholestérol, lanostérol combinés avec des acides gras saturés présentant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 23.

Pour l'au moins une opération de huilage, on entend par huile non aquasoluble une phase huileuse homogène par opposition, notamment, aux émulsions aqueuses d'huile dans l'eau.

L'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- lesdits dérivés de la lanoline sont choisis parmi les alcools gras comme le lanostérol, le cholestérol, l'isocholestérol et les acides gras et esters dérivés de la lanoline.

- si lesdits polyéthoxylats répondent à la formule générale $D-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, n est compris entre 30 et 150, et vaut de préférence environ 75 ou n est choisi de manière à ce que lesdits polyéthoxylats présentent une balance hydrophile-lipophile (couramment appelé HLB) au moins égale à 14 (dans une échelle comprise entre 0,1 et 20).

- ledit dépôt à l'état sec présente, sur ladite surface, une densité surfacique comprise entre 100 et 400 mg/m².

- ladite solution aqueuse de produit de traitement contient au moins un agent séquestrant vis à vis des ions du fer.

Le terme "HLB" (Hydrophilic Lipophilic Balance) désigne le rapport de l'hydrophobie de la partie lipophile des molécules de polyéthoxylats à l'hydrophilie des groupements solubilisants "éthoxy" des mêmes molécules ; il s'agit d'un terme couramment utilisé dans le domaine des agents de surface (voir le Traité "Techniques de l'Ingénieur", chapitre A7610 : "Les agents de surface").

L'invention a également pour objet une tôle, notamment une tôle d'acier, traitée selon l'invention, caractérisée en ce que sa surface métallique est revêtue de deux couches superposées et distinctes, une couche intermédiaire contenant ledit produit de traitement et une couche superficielle d'huile.

De préférence, l'épaisseur de ladite couche intermédiaire est inférieure à 1 µm et sa densité surfacique est supérieure à 100 mg/m².

L'invention a également pour objet un procédé d'emboutissage d'une tôle métallique, notamment d'acier, dans lequel on prépare ladite tôle par un procédé selon l'invention puis on emboutit à proprement parler ladite tôle pour la mettre en forme, caractérisé en ce que :

- 5 - on effectue une seule dite opération de huilage avant la mise en forme,
 - l'intervalle de temps séparant ladite unique opération de huilage de l'opération d'emboutissage à proprement parler est supérieur à une journée.

10 Cette intervalle de temps correspond à une période de stockage pendant laquelle la tôle traitée selon l'invention est efficacement protégée contre la corrosion par la double couche de produit de traitement et d'huile ; c'est cette même double couche qui sert à lubrifier l'interface tôle-outil d'emboutissage lors de l'opération de mise en forme à l'issue de la période de stockage.

De préférence, ledit intervalle de temps - ou période de stockage de la tôle traitée - est supérieur à un mois.

15 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

 - les figures 1 à 3 représentent des courbes A, B, C de résultats d'essais tribologiques pour différentes éprouvettes, avec, en ordonnée le coefficient de frottement k (de 0 à 0,3), et en abscisse, la force de serrage F_s (exprimée en décaNewton - daN - de 200 à 2000 daN par intervalles de 360 daN) pour les figures 1 et 3 ou la course de frottement D (exprimée en mm - de 0 à 180 mm) pour la figure 2.

20 - les figures 4, 5 et 6 représentent, chacune pour un type d'éprouvette, des résultats d'essais tribologiques immédiatement après traitement (A) et 30 jours après traitement (B), avec, en ordonnée le coefficient de frottement k (de 0 à 0,3), et en abscisse, la force de serrage F_s (exprimée en décaNewton - daN - de 200 à 2000 daN).

30 - la figure 7 représente des résultats d'essais tribologiques sur des éprouvettes en acier zingué traitées suivants différents protocoles (courbes A à D), avec, en ordonnée, le coefficient de frottement k (de 0 à 0,3) et, en abscisse, la force de serrage F_s (exprimée en décaNewton - daN - de 80 à 800 daN par intervalles de 144 daN).

35 - la figure 8 représente des résultats d'essais tribologiques sur des éprouvettes en acier traitées suivant l'invention pour différentes densités surfaciques de dépôt préalable d'éthoxylat (courbes A à D), avec, en ordonnée, le coefficient de frottement k (de 0 à 0,3) et, en abscisse, la force de serrage F_s (exprimée en décaNewton - daN - de 200 à 2000 daN).

- la figure 9 représente des résultats d'essais tribologiques selon les mêmes conventions que la figure 8, la courbe S1 sur un échantillon dont le dépôt préalable n'a pas été séché selon l'invention, la courbe S2 sur un échantillon dont le dépôt préalable a été séché selon l'invention.

5 On va maintenant décrire à titre d'exemple non limitatif le procédé de traitement de surface selon l'invention appliqué à une tôle d'acier.

On prépare une solution aqueuse de produit de traitement en mettant en solution dans l'eau du polyéthoxylat de lanostérol, ledit polyéthoxylat répondant à la formule générale $D-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, D-OH représentant le lanostérol.

10 Le lanostérol, parce qu'il est polyéthoxylé, est facilement solubilisable dans l'eau.

Selon d'autres variantes de l'invention, on peut utiliser, à la place du lanostérol, d'autres dérivés stérols de la lanoline, notamment le cholestérol ou l'ischolestérol, ou les esters dérivés correspondants, ou des mélanges de ces
15 dérivés.

De préférence, le nombre de radicaux "oxyde d'éthylène" par molécule de produit polyéthoxylat est compris entre 30 et 150, notamment de l'ordre de 75.

De préférence, on adapte le nombre de radicaux "oxyde d'éthylène" par molécule de produit polyéthoxylat de manière à obtenir un polyéthoxylat
20 présentant un indice HLB au moins égal à 14 (Balance hydrophile-lipophile - échelle de 0,1 à 20).

Selon une variante équivalente de l'invention, on peut utiliser des radicaux "oxyde de propylène" à la place des radicaux "oxyde d'éthylène".

On adapte d'une manière connue en elle-même la concentration de
25 polyéthoxylats dans la solution, les conditions d'application de ladite solution sur la tôle à traiter et les conditions de séchage pour obtenir un dépôt d'une épaisseur inférieure à 1 μm sur la tôle.

La densité surfacique du dépôt de produit de traitement est avantageusement comprise entre 300 à 400 mg/m².

30 Avantageusement, la solution de traitement est facile à manipuler, à appliquer et à sécher sur la tôle, puisqu'il s'agit d'une solution aqueuse.

De préférence, la concentration de polyéthoxylats dans la solution est comprise entre 0,5 et 10 % en poids.

Avantageusement, la concentration de polyéthoxylats dans la solution de
35 traitement est de 4% environ.

Si besoin, notamment en fonction des contraintes de stockage et d'application de ces solutions, on peut également rajouter dans la solution un agent antioxydant, un agent conservateur (ou bactéricide) et un agent anti-

mousse dans des proportions qu'on adapte d'une manière connue en elle-même, ces additifs n'ayant pas d'incidence notable sur les performances du traitement de surface selon l'invention.

On procède ensuite au traitement de surface selon l'invention :

- 5 - on applique la solution aqueuse de traitement sur la surface métallique de la tôle à traiter,
 - puis on sèche la solution appliquée,
 - et on applique alors sur la tôle une huile de lubrification connue en elle-même, adaptée à l'emboutissage.

- 10 On obtient une tôle traitée, le traitement selon l'invention comprenant le dépôt d'une couche intermédiaire d'éthoxylats de lanostérol et d'une couche superficielle d'huile.

Pour appliquer la solution aqueuse, on peut procéder par exemple par trempage ou par aspersion.

- 15 On peut par exemple appliquer la solution de traitement directement à la sortie d'une ligne de décapage, ce qui garantit la propreté de la surface métallique à traiter.

Pour sécher la tôle, on peut utiliser l'air chaud.

- 20 Pour parvenir aux buts que poursuit l'invention, il importe de n'appliquer l'huile que sur un dépôt convenablement séché.

Ainsi, on considère que le dépôt d'éthoxylat de lanostérol est à un état suffisamment sec pour effectuer le huilage et parvenir aux buts que poursuit l'invention dès lors qu'il ne contient plus d'eau de composition.

- 25 Les éthoxylats de lanostérol sont très hygroscopiques : exposés à une atmosphère humide, ils peuvent reprendre jusqu'à 100% de leur poids en eau dans un délai assez court (en dix minutes environ).

Cette reprise en eau correspond à de l'eau d'adsorption, par opposition à de l'eau de composition.

- 30 Ainsi, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le séchage doit être conduit de manière à éliminer toute (ou quasiment toute) l'eau de composition (c'est à dire l'eau apportée par la solution de produit de traitement) mais par forcément de manière à éliminer l'eau d'adsorption.

- 35 Par ailleurs, pour l'opération de l'huilage, il est nécessaire d'utiliser une huile de lubrification non aquasoluble, notamment non solubilisée ou dispersée dans l'eau.

De préférence, de la sortie du séchage jusqu'à l'application d'huile, la tôle est maintenue à une température d'au moins 45°C, ce qui facilite le maintien du dépôt d'éthoxylat de lanostérol à l'état sec.

On constate alors que la tôle traitée selon l'invention (dépôt sec d'éthoxylats de lanostérol + huilage) présente de bien meilleures propriétés tribologiques qu'une tôle simplement huilée sans traitement de surface préalable.

- 5 Ces performances tribologiques sont supérieures à celles d'une tôle traitée selon l'art antérieur, notamment par dépôt de phosphate puis huilage identique.

On constate également que, si le huilage est effectué sur un dépôt sec d'éthoxylats de lanostérol ayant adsorbé de l'eau, on obtient également de
10 bonnes performances tribologiques.

Mais on constate que si l'on ne sèche pas convenablement le dépôt d'éthoxylats de lanostérol au point qu'il reste de l'eau de composition dans ce dépôt, on n'obtient pas de telles propriétés tribologiques.

- Par ailleurs, la tôle ainsi traitée (dépôt sec d'éthoxylats de lanostérol +
15 huilage) est aussi facile à dégraisser qu'une tôle traitée selon l'art antérieur (dépôt de phosphate + huilage).

Selon une variante concernant l'opération de huilage du procédé selon l'invention, lorsque la tôle doit être stockée pendant une période prolongée, après le dépôt de polyéthoxylats de lanostérol, on applique une huile de
20 protection connue en elle-même pour apporter une résistance à la corrosion.

Les huiles de protection qu'on utilise généralement ne sont pas aquasolubles et il est important, dans le traitement selon l'invention, d'utiliser précisément des huiles non aquasolubles, ce qui exclut l'utilisation d'émulsions d'huile dans l'eau.

- 25 On constate alors que la tôle traitée selon l'invention (dépôt d'éthoxylats de lanostérol + huilage de protection contre la corrosion), résiste beaucoup mieux à la corrosion qu'une tôle traitée par une solution de phosphate et huilée de la même façon.

Le dépôt d'éthoxylats de lanostérol selon l'invention est donc beaucoup
30 plus compatible avec les huiles de protection que des traitements de l'art antérieur, notamment à base de phosphate.

Contrairement à certains traitements de l'art antérieur, le dépôt d'éthoxylats de lanostérol selon l'invention ne contrarie donc pas la protection apportée par l'huile.

- 35 Enfin on constate que des tôles traitées selon l'invention (dépôt d'éthoxylats de lanostérol + huilage de protection contre la corrosion), puis stockées, n'ont pas besoin d'être rehuilées juste avant emboutissage, même après une période de stockage prolongée : on peut donc n'effectuer qu'une

seule opération de huilage entre la sortie de fabrication des tôles (par exemple, sortie de décapage) et leur mise en forme par emboutissage, et la tôle est protégée contre la corrosion dans l'intervalle de temps séparant l'unique opération de l'huilage de l'opération d'emboutissage à proprement parler.

- 5 Dans les opérations industrielles classiques, cet intervalle de temps est en général supérieur à une journée et représente la période de stockage intermédiaire.

Grâce à l'invention, on parvient donc à simplifier et/ou à restreindre les opérations situées entre la fabrication et la mise en forme de tôles.

- 10 Les caractéristiques tribologiques obtenues sur une tôle traitée selon l'invention, même huilée par une huile de protection pourtant peu adaptée à l'emboutissage, sont au moins comparables à celles qu'on obtient sur une tôle huilée directement par une huile spécialement adaptée à l'emboutissage (huile "hautes performances"), sans dépôt préalable d'éthoxylats de lanostérol.

- 15 On constate également que les caractéristiques tribologiques, obtenues grâce au traitement de surface selon l'invention, se maintiennent même après une longue période de stockage, pouvant excéder un mois, ce qui indique la stabilité du traitement selon l'invention par opposition au traitement utilisant des solutions de phosphate alcalin.

- 20 Sans préjuger des mécanismes en jeu, la demanderesse avance que ces résultats sont atteints grâce notamment à une faible solubilité des polyéthoxylats de dérivés de la lanoline dans les huiles, combinée à une forte affinité desdits polyéthoxylats pour la surface métallique de la tôle à traiter, notamment une tôle d'acier.

- 25 Pour obtenir les performances requises (lubrification, anti-corrosion), il est donc important que le dépôt d'éthoxylat de lanostérol ne puisse pas se solubiliser dans l'huile qu'on applique dessus, et que donc cette huile ne contienne pas de phase aqueuse : le traitement selon l'invention ne peut être en effet efficace lorsqu'on utilise des solutions ou dispersions de lubrification aqueuses, le dépôt d'éthoxylats de lanostérol ayant tendance alors à s'éliminer
30 rapidement par solubilisation.

- Le nombre de radicaux "oxyde d'éthylène" par molécule de produit polyéthoxylat est suffisamment élevé pour empêcher la solubilisation du produit de traitement dans l'huile, mais doit rester suffisamment faible pour que le
35 dépôt à l'état sec ne soit pas trop hygroscopique.

Il convient également d'éviter que le lanostérol soit éthoxylé (nombre de radicaux "oxyde d'éthylène" trop élevé) au point de risquer de solubiliser de

l'huile dans une phase aqueuse (ce qui correspondrait à une fonction d'émulgateur).

Un avantage supplémentaire de l'invention est que les produits dilués dans la solution de traitement, à savoir les polyéthoxylats de dérivés de la lanoline, ne présentent aucun risque vis à vis de l'environnement ou de la
5 santé humaine.

Du fait notamment de l'absence de risques de dégagements toxiques, les tôles traitées selon l'invention peuvent être facilement soudées par points.

On a constaté qu'à l'issue d'une période prolongée de stockage, les tôles
10 traitées selon l'invention pouvaient avoir tendance à jaunir légèrement en surface, notamment dans le cas où le dépôt sec intermédiaire d'éthoxylat comporte de l'eau d'adsorption.

Le dépôt sec intermédiaire d'éthoxylat comporte des quantités significatives d'eau d'adsorption notamment lorsqu'on n'effectue pas un
15 séchage très poussé (limité simplement à l'évaporation de l'eau de composition), ou lorsqu'on laisse le dépôt adsorber de l'eau avant huilage (cas où on laisse refroidir la tôle dans une atmosphère humide avant huilage).

Avantageusement, afin d'éviter ce risque de jaunissement, on ajoute, dans la solution de produit de traitement selon l'invention, des agents
20 chélatants ou séquestrants, notamment vis à vis des ions du fer (Fe^{2+} , Fe^{3+}).

L'invention s'applique également aux tôles d'acier revêtues de métal, comme les tôles zinguées.

L'invention s'étend également aux cas où, notamment dans le but d'améliorer encore les propriétés tribologiques, on effectue une deuxième
25 opération de huilage à l'issue de la période de stockage et juste avant l'emboutissage à proprement parler ; on évitera toujours dans ce cas d'utiliser des huiles aquasolubles.

L'invention s'étend également aux cas où, notamment dans le but d'améliorer encore la résistance à la corrosion apportée par le traitement selon
30 l'invention, on ajoute au moins un inhibiteur de corrosion dans la solution de produit de traitement à base d'éthoxylat de lanostérol.

Les exemples suivants illustrent l'invention :

Dans ces exemples, sauf mention contraire, on applique une solution de produit de traitement sur des éprouvettes d'acier que l'on sèche ensuite à l'air
35 chaud, on obtient ainsi une éprouvette revêtue d'un dépôt sec de produit de traitement, puis on applique un film d'huile sur le dépôt sec.

Dans les solutions de traitement, on utilise, comme produit de traitement :

- soit, selon l'invention, des polyéthoxylats de lanostérol présentant un nombre moyen m de radicaux d'oxyde d'éthylène.

X désigne le produit pour lequel $m=75$ et le traitement de surface associé (application de la solution de traitement + séchage).

5 X' désigne le produit pour lequel $m=30$ et le traitement de surface associé (application + séchage) ; l'indice HLB du produit X' vaut environ 14 dans une échelle de 0,1 à 20, 0,1 correspondant à un produit très lipophile et 20 correspondant à un produit très hydrophile.

10 - soit, pour comparaison avec l'art antérieur, du phosphate de potassium désigné par P, P désignant aussi le traitement de surface associé (application + séchage).

15 Le dépôt de produit de traitement est effectué dans les conditions de séchage mentionnées précédemment dans la description générale de l'invention, c'est à dire que l'on sèche au moins jusqu'à évaporer sensiblement toute l'eau de composition présente dans la couche de solution de traitement appliquée sur l'éprouvette.

Le produit de traitement ainsi déposé sur l'éprouvette avant huilage représente une charge de l'ordre de 300 mg/m^2 , qui correspond en tout cas à un film mince d'une épaisseur inférieure à $1 \mu\text{m}$.

20 Sauf mention contraire, le film d'huile appliqué sur le dépôt sec de produit de traitement correspond à une charge de 2 g/m^2 environ.

Comme type d'huile, on utilise :

- soit une huile de protection : on prend une huile référencée 80.21 de la Société QUAKER.

25 - soit une huile d'emboutissage : on prend une huile référencée V14 de la Société FUCHS.

De préférence, le huilage est effectué directement après séchage, ce qui empêche le dépôt d'adsorber des quantités importantes d'eau.

30 Dans les exemples ci-dessous, on n'effectue qu'une seule opération de huilage avant les tests de tribologie ou d'emboutissage.

Exemple 1 :

Cet exemple a pour but d'illustrer l'amélioration apportée par le traitement de surface selon l'invention sur le coefficient de frottement de ladite surface.

35 Cet exemple a également pour but d'illustrer que les performances tribologiques apportées par le traitement selon l'invention ne dépendent pas du type d'huile utilisé (huile de protection ou huile d'emboutissage).

On utilise des éprouvettes en acier de nuance BS2, qui présentent une rugosité $R_a = 1,2 \mu\text{m}$ et des dimensions $2 \times 40 \times 500 \text{ mm}$.

Après un éventuel dépôt de produit de traitement (phosphate : P - éthoxylats de lanostérol : X), les éprouvettes à tester sont huilées et la charge d'huile appliquée est de l'ordre de 2 g/m².

Pour les tests de tribologie, on procède de la manière suivante :

5 L'appareil de test est un tribomètre plan-plan d'un type connu en lui-même.

Les éprouvettes à tester sont serrées selon une force de serrage F_S entre deux plaquettes en acier rapide offrant une surface d'appui (ou de glissement) sur les éprouvette de 1 cm².

10 On mesure le coefficient de frottement k tout en déplaçant l'éprouvette par rapport aux plaquettes sur une course D totale de 180 mm et à la vitesse de 2 mm/s, selon deux types de procédure :

- test (1) : en augmentant progressivement la force de serrage F_S .

- test (2) : en maintenant constante la force de serrage $F_S = 1800$ daN.

15 Ainsi, pour différents traitements de surface, différentes huiles, et différentes procédures de tests, on obtient les résultats représentés aux figures 1 à 3 :

20 - à chaque figure, A, B, C désignent les courbes respectivement (A) pour une éprouvette sans traitement, (B) pour une éprouvette avec un traitement P et (C) pour une éprouvette avec un traitement X selon l'invention.

- les figures 1 et 2 correspondent à des test d'échantillons huilés à l'aide d'une huile de protection (80.21 de QUAKER), la figure 3 à des tests d'échantillons huilés à l'aide d'une huile d'emboutissage (V14 de FUCHS).

25 A partir de ces courbes, on a reporté dans le tableau I les valeurs de coefficient de frottement pour une force de serrage de 1800 daN.

Tableau I - Tests comparatifs de tribologie.

Dépôt préalable :	sans	P	X
Force de serrage variable (1) - constante (2)			
Coefficient de frottement à $F_S = 1800$ daN			
Huile de protection - test (1) : figure 1	0,20	0,10	0,05
Huile de protection - test (2) : figure 2	0,13*	0,11	0,05
Huile d'emboutissage - test (1) : figure 3	0,14	0,11	0,06

* : le coefficient de frottement culmine à 0,3 puis se stabilise à 0,13.

30 Ainsi, le traitement selon l'invention apporte une amélioration très sensible des propriétés tribologiques puisque le coefficient de frottement du métal de l'éprouvette est environ divisé par 2 par rapport à du métal traité selon

l'art antérieur (dépôt de phosphate + huilage), et par 3 par rapport à du métal directement huilé.

Par ailleurs, les coefficients de frottement des éprouvettes traitées selon l'invention, sont comparables, que l'on utilise, pour l'opération de l'huilage, une
5 huile de protection ou une huile d'emboutissage, ce qui montre que les propriétés tribologiques résultant du traitement selon l'invention sont indépendantes de l'huile qu'on utilise.

Sur des éprouvettes traitées selon l'invention, on a également observé au microscope les surfaces après frottement à différents stades de la course D de
10 frottement - 16, 69, 121, 174 mm - dans le tribomètre.

On repère notamment la valeur de course D à partir de laquelle on observe l'apparition de rayures, puis de points de collage ; les observations sont reportées au tableau II.

15 **Tableau II - Observations de surfaces après frottement.**

Dépôt préalable :	sans	P	X
Tests à force de serrage constante (2)			
Résultat : valeur de la course D en mm...			
... à l'apparition du défaut :			
- défaut de rayures :	69	69	sans
- défaut de points de collage :	69	174	sans

Les observations microscopiques confirment donc les améliorations qu'apporte le traitement de surface selon l'invention par rapport aux traitements de l'art antérieur, puisqu'on n'observe aucun défaut ni de rayure ni de point de
20 collage après 180 mm de course de frottement sous une force de serrage de 1800 daN.

Exemple 2 :

Cet exemple a pour but d'illustrer un mode de réalisation préférentiel de l'invention selon lequel le nombre moyen m de radicaux oxyde d'éthylène dans
25 la molécule du produit de traitement est compris entre 30 et 150.

On procède à des tests de tribologie selon la même procédure - test (1) - que dans l'exemple 1 (F_s variable) sur deux éprouvettes traitées selon l'invention X et X' (avec huilage dit de "protection" : 80.21 QUAKER).

Les résultats correspondants sont reportés aux figures 5-A (X) et 6-A (X')
30 et récapitulés au tableau III.

Tableau III - Tests comparatifs de tribologie après traitements selon l'invention.

Produit de traitement selon l'invention :	X	X'
Nombre moyen d'oxyde d'éthylène / molécule	75	30
Test (1) - à force de serrage variable.		
Huile de protection - test (1).. selon la figure :	Fig. 5-A	Fig. 6-A
Coefficient de frottement à $F_S = 1800$ dN :	0,05	0,09

On rappelle que X et X' se différencient par le type de polyéthoxylat de dérivés de la lanoline utilisé : m étant le nombre moyen de radicaux d'oxyde d'éthylène par molécule, on a : pour X, $m=75$ et pour X', $m=30$.

Ainsi, les propriétés tribologiques qu'on obtient après traitement de la surface métallique selon l'invention dépendent du nombre moyen m de radicaux d'oxyde d'éthylène dans la molécule du produit de traitement : les performances tribologiques sont inférieures pour une valeur trop faible de m, tout en restant supérieures aux traitements de l'art antérieur pour une valeur de m de l'ordre de 30.

Exemple 3 :

Cet exemple a pour but d'illustrer la stabilité des performances tribologiques apportées par le traitement selon l'invention, même après plusieurs semaines de stockage.

On procède aux mêmes mesures tribologiques - test (1) que dans l'exemple 1 (F_S variable), d'une part immédiatement après le traitement, d'autre part 30 jours après le traitement.

Les traitements (dépôt + huilage) sont effectués en utilisant une huile de protection (QUAKER 80.21).

Les résultats sont représentés aux figures 4 à 6, pour différents traitements de surface (fig.4 : P ; fig.5 : X ; fig.6 : X') ; sur chaque figure, les courbes A représentent les résultats de tests effectués immédiatement après le traitement, les courbes B les résultats de tests effectués 30 jours après le traitement.

Les résultats sont également récapitulés au tableau IV.

Tableau IV - Tests de tribologie : stabilité de traitements préalables.

Test effectué x jours après traitement : x :	0 jour	30 jours
Test (1) - à force de serrage variable sur éprouvettes huilées (huile de protection)		
Coefficient de frottement à $F_S = 1800$ dN..		
... selon nature du traitement		
- traitement P (art antérieur) :	0,11	0,12
- traitement X (invention) :	0,05	0,05
- traitement X' (invention) :	0,09	0,08

Ainsi le traitement de surface selon l'invention assure une amélioration des propriétés tribologiques plus stable dans le temps que les traitements de l'art antérieur.

5 **Exemple 4 :**

Cet exemple a pour but de confirmer, par des essais d'emboutissage, les résultats donnés par les tests tribologiques, notamment ceux de l'exemple 1.

A cette fin, on procède à des essais de type "SWIFT" à fond plat sur presse ERICHSEN connus en eux-mêmes.

10 Les flans de tôle à emboutir sont en acier de nuance 3C - acier extra doux pour emboutissage - et présentent une épaisseur de 2 mm.

Les caractéristiques de l'outil d'emboutissage sont les suivantes : diamètre de poinçon : 110 mm - diamètre de flan : 220 mm ($\beta = 2$) - vitesse d'emboutissage : 3 mm/s.

15 Pour caractériser la réduction du frottement à l'emboutissage, on mesure la force de serrage "critique" F_{sr} du serre-flan à partir de laquelle on a rupture de la pièce en cours d'emboutissage : voir résultats au tableau V.

On procède sur plusieurs type de flans de tôle : non traité ("sans"), traité P et traité X (défini en préambule des exemples) ; les flans de tôle sont tous
20 huilés de la même façon par une huile de protection.

Tableau V - Force de serrage maximum à l'emboutissage

Nature du traitement :	sans	P	X
Force de serrage critique (kN)	70	150	190

25 Pour compléter les résultats, on observe des flans de tôle emboutis avec une force de serrage légèrement inférieure à la force de serrage critique : l'état de surface du flan de tôle traité X reste très bon, alors qu'on observe du grippage sur la jupe du flan de tôle non traité.

Ces résultats d'emboutissage confirment donc les conclusions des essais tribologiques de l'exemple 1.

30 **Exemple 5 :**

Cet exemple a pour but d'illustrer l'avantage qu'apporte le traitement de surface selon l'invention lorsqu'on cherche simultanément à améliorer les propriétés tribologiques et à protéger la tôle traitée contre la corrosion.

35 Pour illustrer cet avantage, on procède à deux types de tests de corrosion sur des éprouvettes de tôle d'acier :

- test (1) de corrosion atmosphérique : on expose l'éprouvette à l'atmosphère.

- test (2) de corrosion en enceinte climatique : les éprouvettes sont placées en enceinte en paquet serré, ce qui simule les conditions auxquelles est soumise une tôle bobinée pendant une opération de transport.

Le cycle climatique auquel est soumis le paquet d'éprouvettes à tester est le suivant : 10 h à 40°C et 95% d'humidité - 4 h à 20°C et 85% d'humidité - 10 h à -5°C et 0% d'humidité - 8h à 30°C et 85% d'humidité.

Le résultat du test - (1) ou (2) - s'obtient en observant les traces éventuelles de corrosion des éprouvettes - piqûres et/ou tachage - et en classant les observation sur une échelle à 5 cotations : 0 pour absence de piqûre, 5 pour un tachage généralisé.

Pour un type d'éprouvette donné, on repère les résultats de test en fonction du nombre de jours d'exposition - test (1) - ou du nombre de cycles climatiques - test (2).

On effectue des tests sur plusieurs types d'éprouvettes : huilée sans dépôt préalable ("sans"), traitées selon l'art antérieur (P), traitées selon l'invention (X).

Les résultats obtenus sont reportés aux tableaux VII (test 1) et VIII (test 2) ; le tableau V (test 1) représente à titre indicatif les résultats obtenus sur des éprouvettes traitées dans les mêmes conditions mais non huilées.

Tab. VI - Tests de corrosion atmosphérique(1) sur éprouvettes non huilées.

Jours :	6	11
Dépôt		
sans	0,5	4,0
P	0,5	5,0
X	0,0	0,5

VII - Tests de corrosion atmosphérique (1) sur éprouvettes huilées (1 g/m²).

Jours :	6	11	14	19	29
Dépôt					
sans	0,0	0,0	0,0		
P	0,0	2,0	2,5	3,0	4,0
X	0,0	0,5	0,5	0,5	1,0

VIII - Tests de corrosion climatique (2) sur éprouvettes huilées (1 g/m²).

Nombre de cycles	3	5	7
Dépôt			
sans	0,5	0,5	1,0
P	1,0	2,5	3,0
X	0,5	1,0	2,0

On constate donc que le traitement selon l'invention apporte une meilleure protection contre la corrosion qu'un traitement de l'art antérieur : un dépôt préalable d'éthoxylat de lanostérol dégrade moins la résistance à la corrosion apportée par la couche d'huile qu'un dépôt de phosphate de potassium.

Exemple 6 :

Cet exemple a pour but de démontrer que des tôles traitées selon l'invention sont aussi faciles à dégraisser que des tôles traitées selon l'art antérieur (dépôt de phosphate de potassium + huile identique).

Pour évaluer la dégraissabilité (en %), on utilise une procédure conforme à la norme NFT 60-159.

On évalue la dégraissabilité des éprouvettes huilées, d'une part directement, d'autre part après un traitement dit de "vieillissement" qui consiste à maintenir l'éprouvette à 150°C pendant 15 minutes.

Les résultats sont reportés au tableau IX .

Tableau IX - Tests de dégraissabilité.

Test effectué sans/avec vieillissement: Dégraissabilité (%) de la tôleaprès dépôt (ou non) et huilage.	sans	avec
- huilage direct :	100 %	100 %
- traitement P (art antérieur) :	100 %	100 %
- traitement X (invention) :	100%	95%

Ainsi, même avoir traité une tôle selon l'invention, on peut facilement la dégraisser pour remettre la surface de la tôle "à nu".

Exemple 7 :

Cet exemple a pour but d'illustrer l'amélioration des propriétés tribologiques qu'on obtient grâce au traitement selon l'invention appliqué à des tôles d'acier revêtu.

Cet exemple a également pour but d'illustrer l'incidence de la concentration en éthoxylats dans la solution de traitement selon l'invention sur l'amélioration des propriétés tribologiques.

Cet exemple a enfin pour but d'illustrer les performances tribologiques qu'on obtient sur une surface traitée par une solution d'éthoxylat de lanostérol, séchée mais non huilée.

L'exemple concerne ici des tôles d'acier zingué par électrodéposition.

On prépare quatre type d'éprouvettes selon les protocoles suivants :

Protocole	Dépôt : concentration en éthoxylat dans la solution de traitement.	Huilage après dépôt. (Huile QUAKER 6130)
A	Pas de dépôt préalable.	oui
B	4% en poids.	oui
C	10% en poids.	oui
D	10% en poids.	NON

Les courbes A, B, C et D de la figure 7 correspondent aux résultats des tests tribologiques respectivement pour les éprouvettes de type A, B, C et D.

Les tests sont conduits selon la procédure (1) de l'exemple 1 (F_s variable), à la différence près que la force de serrage reste dans l'intervalle 80 - 800 daN.

En comparant les courbes A et B, on constate l'amélioration des propriétés tribologiques apportées par le traitement selon l'invention sur des surfaces d'acier zingué, amélioration qui se situe principalement au niveau de la régularité du glissement.

En comparant les courbes B et C, on constate que l'amélioration des propriétés tribologiques est plus accentuée lorsqu'on utilise des solutions de traitement plus concentrées en éthoxylats de dérivées de la lanoline.

La courbe D montre que l'on obtient également de bonnes propriétés tribologiques même si l'on ne huile pas après le dépôt d'éthoxylat.

Exemple 8 :

Cet exemple a pour but d'illustrer l'incidence de la densité surfacique de dépôt sec d'éthoxylat de lanostérol selon l'invention sur les propriétés tribologiques.

A partir d'acier de nuance BS2, on prépare quatre type d'éprouvettes A, B, C, D traitées selon l'invention : dépôt d'éthoxylat de lanostérol + huilage QUAKER 80.21, les types d'éprouvettes se différenciant par la densité surfacique de dépôt d'éthoxylat de lanostérol.

On mesure les performances tribologiques selon la procédure du test (1).

Les résultats obtenus sont reportés à la figure 8 et au tableau X.

Tableau X : influence de la densité de dépôt préalable.

Protocole	Dépôt : éthoxylat lanostérol. Densité de surface	Coefficient de frottement k à FS = 1800 daN.
A	300 mg/m ² .	0,075
B	380 mg/m ² .	0,055
C	470 mg/m ² .	0,050
D	660 mg/m ² .	0,045

Les courbes A, B, C et D de la figure 8 correspondent aux résultats des tests tribologiques respectivement pour les éprouvettes de type A, B, C et D.

On constate donc qu'on obtient une amélioration sensible des propriétés tribologiques dès que la densité de dépôt atteint 300 mg/m² et que cette amélioration n'augmente plus sensiblement au delà de environ 400 mg/m².

Exemple 9 :

Cet exemple a pour but d'illustrer l'incidence de l'addition d'agent séquestrant (des ions de fer) dans la solution de produit de traitement selon l'invention sur la suppression des risques de jaunissement des tôles traitées selon l'invention.

Comme agent séquestrant, on utilise ici le sel trisodique de l'acide hydroxy-ethyl-éthylène-diamine-acétique (HEDTA-Na₃).

On prépare des éprouvettes selon le protocole défini en préambule des exemples, en rajoutant, dans la solution de produit de traitement, cet agent séquestrant à différentes concentrations.

Les éprouvettes traitées selon l'invention sont ensuite soumise à l'exposition de la lumière solaire pendant la même période, à l'issue de laquelle on mesure leur jaunissement ou "indice de jaune", par une méthode colorimétrique connue en elle-même.

L'indice de jaune, désigné par B*, est déduit des coordonnées trichromatiques mesurées dans l'échelle de colorimétrie CIE-LAB à l'aide d'un colorimètre de type LMG 083 de la Société "Microcolor Docteur Lange".

Les valeurs extrêmes mesurées ici vont de quasiment 0 (pas de jaunissement) à 8 (fort jaunissement).

Les résultats obtenus sont reportés au tableau XI.

Tableau XI : incidence de séquestrant pour éviter le jaunissement.

Concentration HEDTA-Na ₃ (% poids) dans la solution de traitement :	Sans dépôt Huilage direct	0%	1%	2%	3%	4%
Indice de jaune B* :	0,02	8	3	1,2	0,03	0,02

30

On constate donc que l'introduction d'agent séquestrant dans la solution de produit de traitement permet d'éviter les risques de jaunissement de tôles traitées selon l'invention.

Exemple 10 :

Cet exemple a pour but d'illustrer l'importance du séchage (après application de la solution de produit de traitement) pour obtenir de bonnes propriétés tribologiques.

- 5 On prépare deux échantillons S1, S2, traités selon la modalité X de l'invention (précédemment définie), huilés de la même façon.

La seule différence entre les échantillons S1 et S2 est que, après application de la solution de produit X :

- 10 - S1 est séché seulement 2 minutes à température ambiante de telle sorte que le dépôt (de produit de traitement - non sec) représente 1,2 g/m².
- S2 est séché pendant 12 minutes à température ambiante de telle sorte que le dépôt (de produit de traitement - sec) représente 0,8 g/m².

- 15 Les mesures de tribologie pratiquées selon le test (1) sont représentées à la figure 9 et récapitulées comme suit à partir de la valeur du coefficient de frottement k pour une force de serrage F_s de 1800 daN :

- pour S1 (non séché) : $k = 0,11$
- pour S2 (séché selon l'invention) : $k = 0,05$

- 20 Cet exemple illustre donc bien, selon l'invention, l'importance du séchage du dépôt de produit de traitement avant huilage pour obtenir des performances tribologiques élevées.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de traitement de la surface métallique d'une tôle, notamment d'une tôle d'acier, destiné à préparer ladite tôle à l'emboutissage et/ou à la protéger contre la corrosion, dans lequel on applique une solution aqueuse de produit de traitement sur ladite surface, on sèche ladite surface, puis on effectue au moins une opération de huilage de ladite surface, caractérisé en ce que :

- le produit de traitement contient des polyéthoxylats d'un ou plusieurs dérivés de la lanoline, lesdits dérivés étant des stéroïls ou des esters d'alcool gras,

- les conditions de séchage sont adaptées pour obtenir un dépôt à l'état sec de produit de traitement, quasiment dépourvu d'eau de composition,

- et l'au moins une opération de huilage est réalisée en appliquant une huile non aquasoluble sur ledit dépôt à l'état sec.

2.- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que lesdits dérivés de la lanoline sont choisis parmi les alcools gras comme le lanostérol, le cholestérol, l'ischolestérol et les acides gras et esters dérivés de la lanoline.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que, si lesdits polyéthoxylats répondent à la formule générale $D-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, n est compris entre 30 et 150, et vaut de préférence environ 75.

4.- Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que, si lesdits polyéthoxylats répondent à la formule générale $D-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, n est choisi de manière à ce que lesdits polyéthoxylats présentent une balance hydrophile-lipophile (couramment appelé HLB) au moins égale à 14 (dans une échelle comprise entre 0,1 et 20).

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit dépôt à l'état sec présente, sur ladite surface, une densité surfacique comprise entre 100 et 400 mg/m².

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite solution aqueuse de produit de traitement contient au moins un agent séquestrant vis à vis des ions du fer.

7.- Tôle, notamment tôle d'acier, traitée selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que sa surface métallique est revêtue de deux couches superposées et distinctes, une couche intermédiaire contenant ledit produit de traitement et une couche superficielle d'huile.

5

8.- Tôle selon la revendication 7 caractérisée en ce que l'épaisseur de ladite couche intermédiaire est inférieure à 1 μm et en ce que la densité surfacique de cette couche intermédiaire est supérieure à 100 mg/m².

10

9.- Procédé d'emboutissage d'une tôle métallique, notamment d'acier, dans lequel on prépare ladite tôle par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 puis on emboutit à proprement parler ladite tôle pour la mettre en forme, caractérisé en ce que :

- on effectue une seule dite opération de huilage avant la mise en forme,
- 15 - l'intervalle de temps séparant ladite unique opération de huilage de l'opération d'emboutissage à proprement parler est supérieur à une journée.

10. Procédé d'emboutissage selon la revendication 9 caractérisé en ce que ledit intervalle de temps est supérieur à un mois.

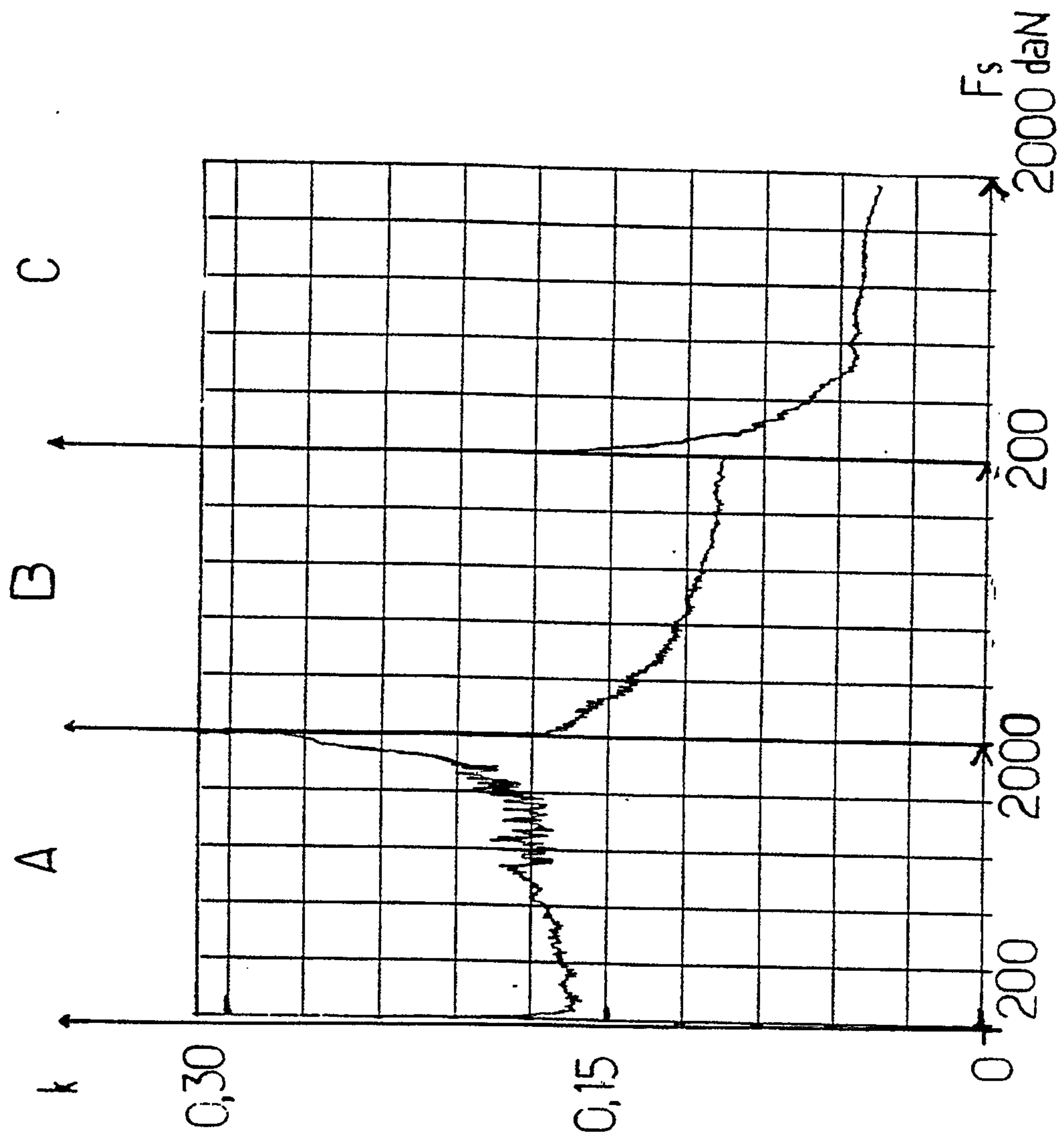


FIG.1

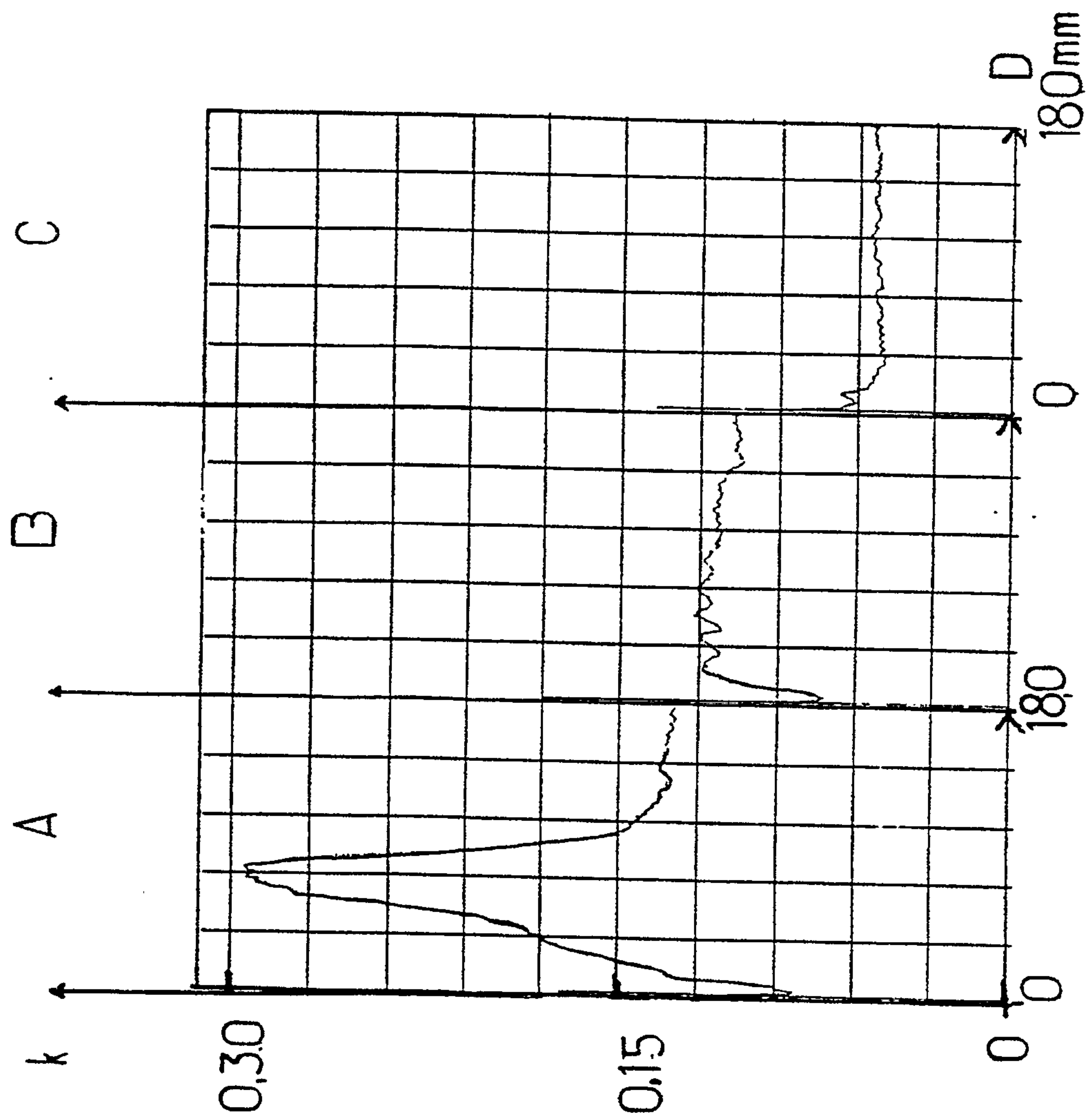


FIG. 2

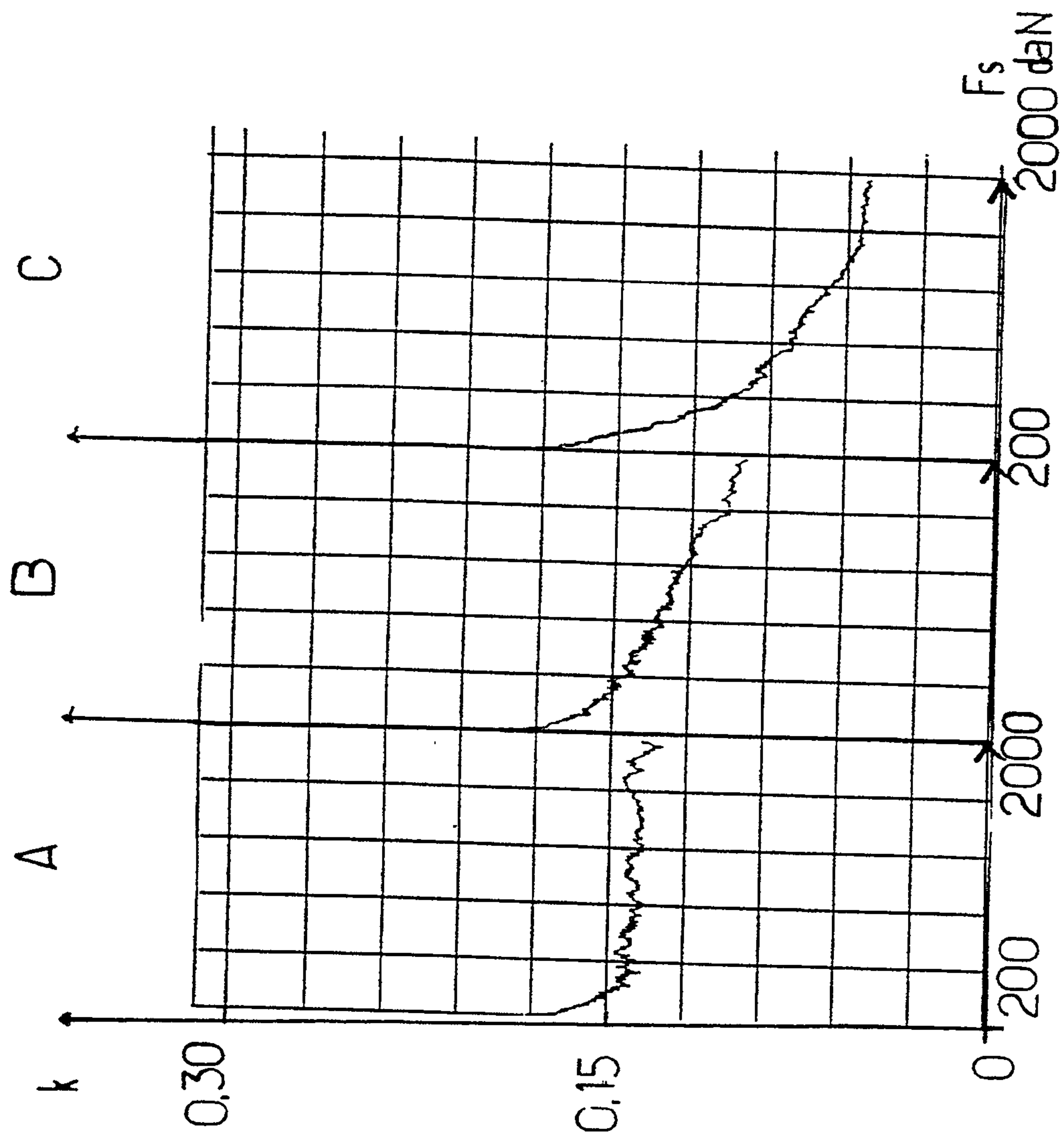


FIG. 3

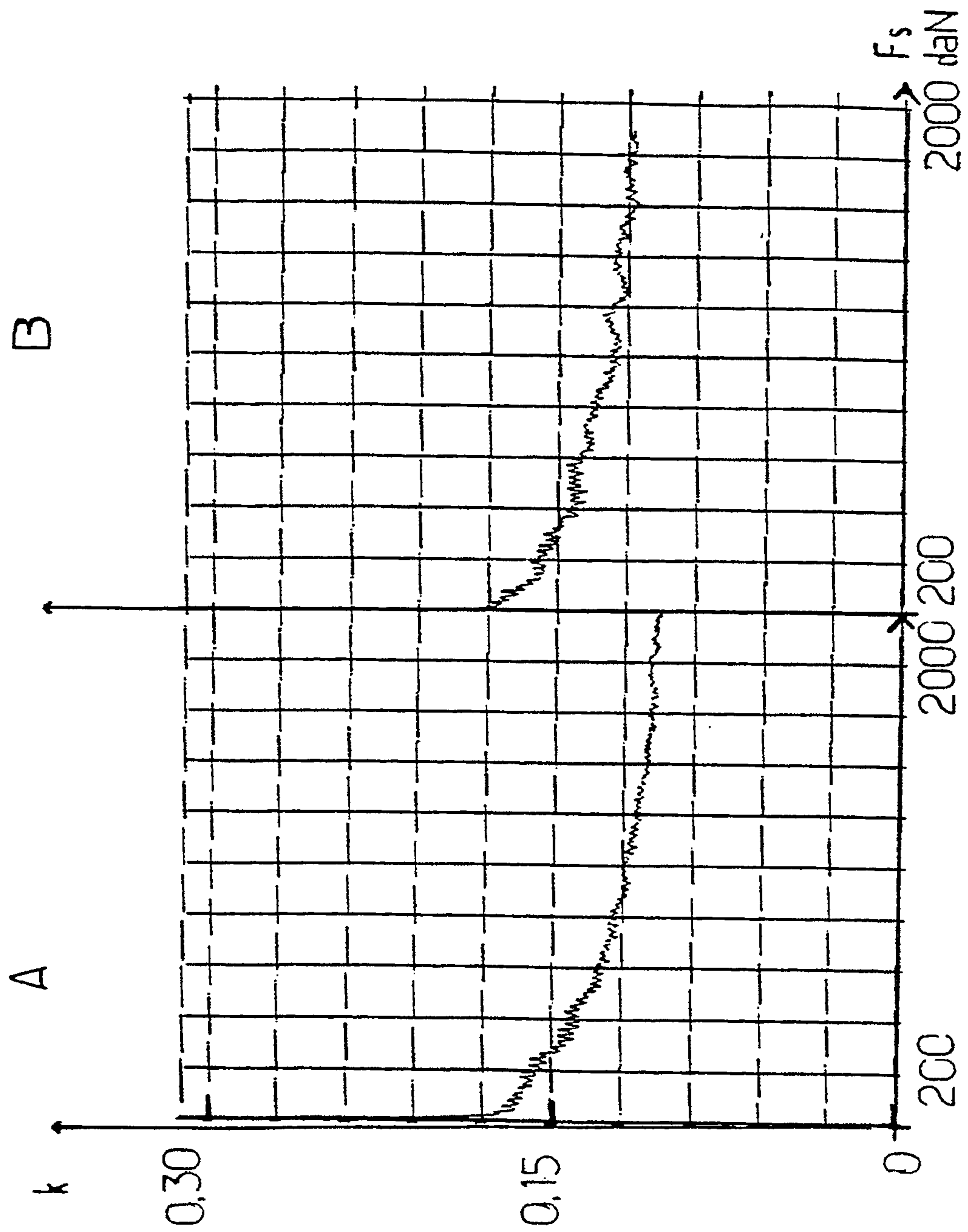


FIG. 4

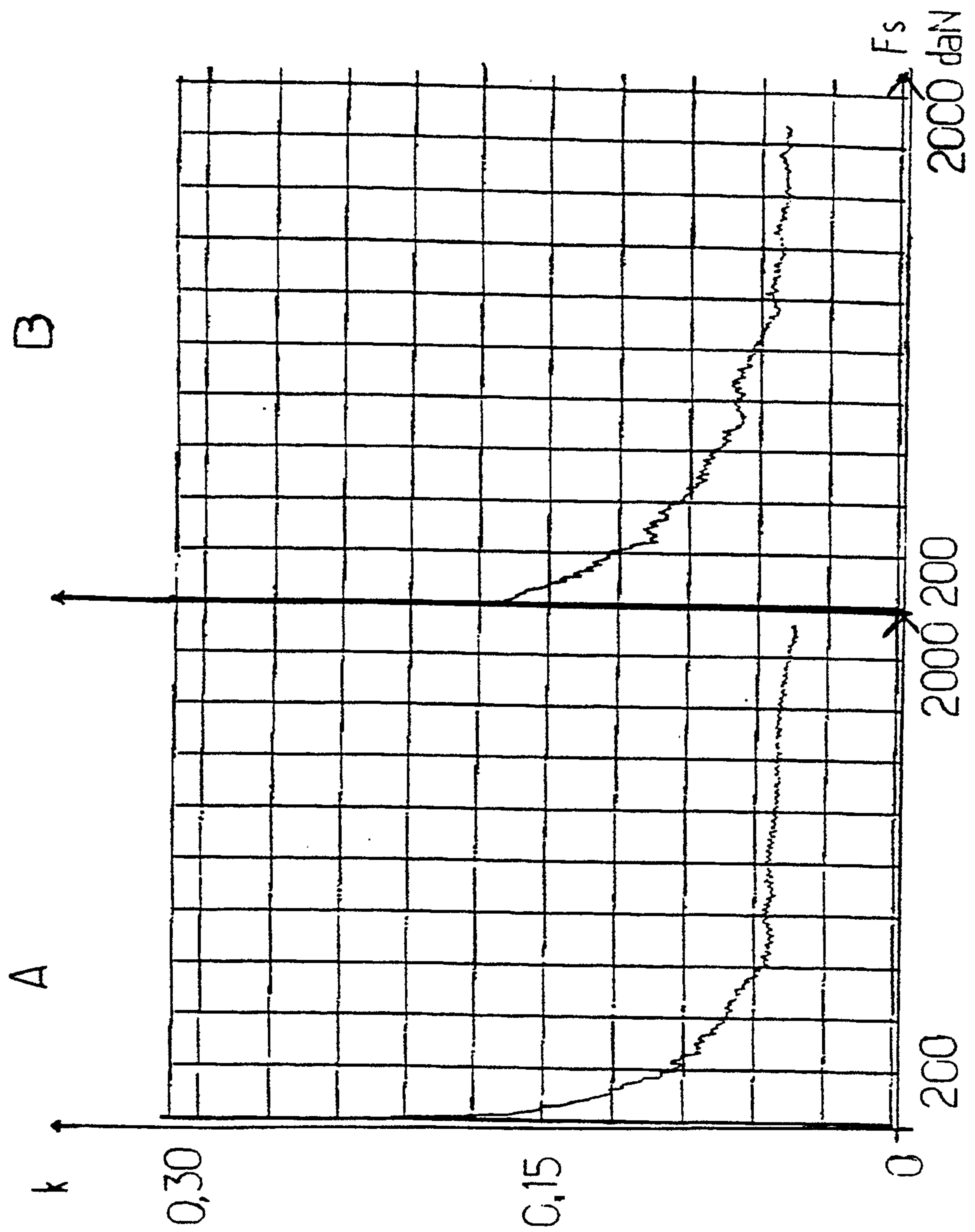


FIG. 5

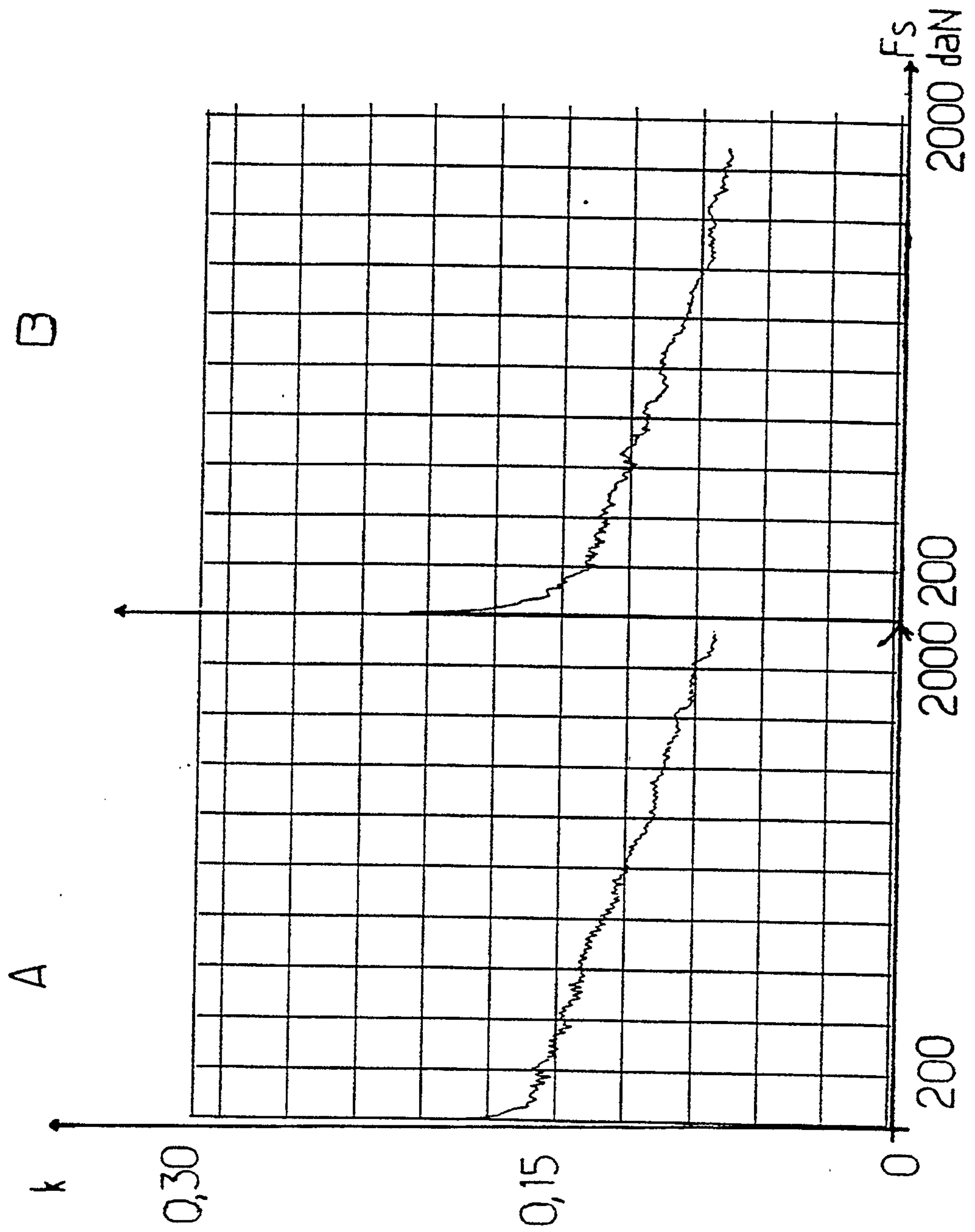
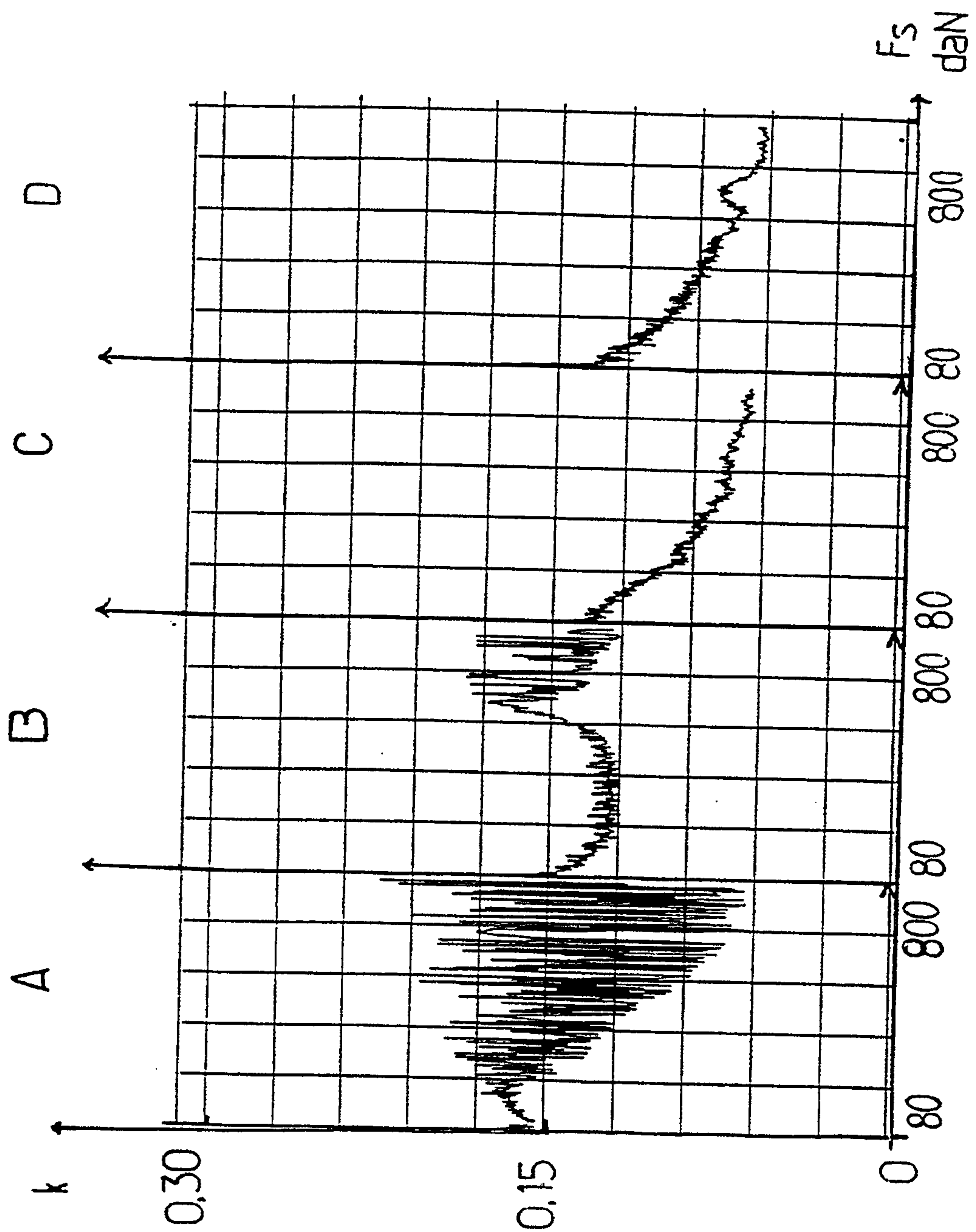


FIG. 6



7. G. 1.

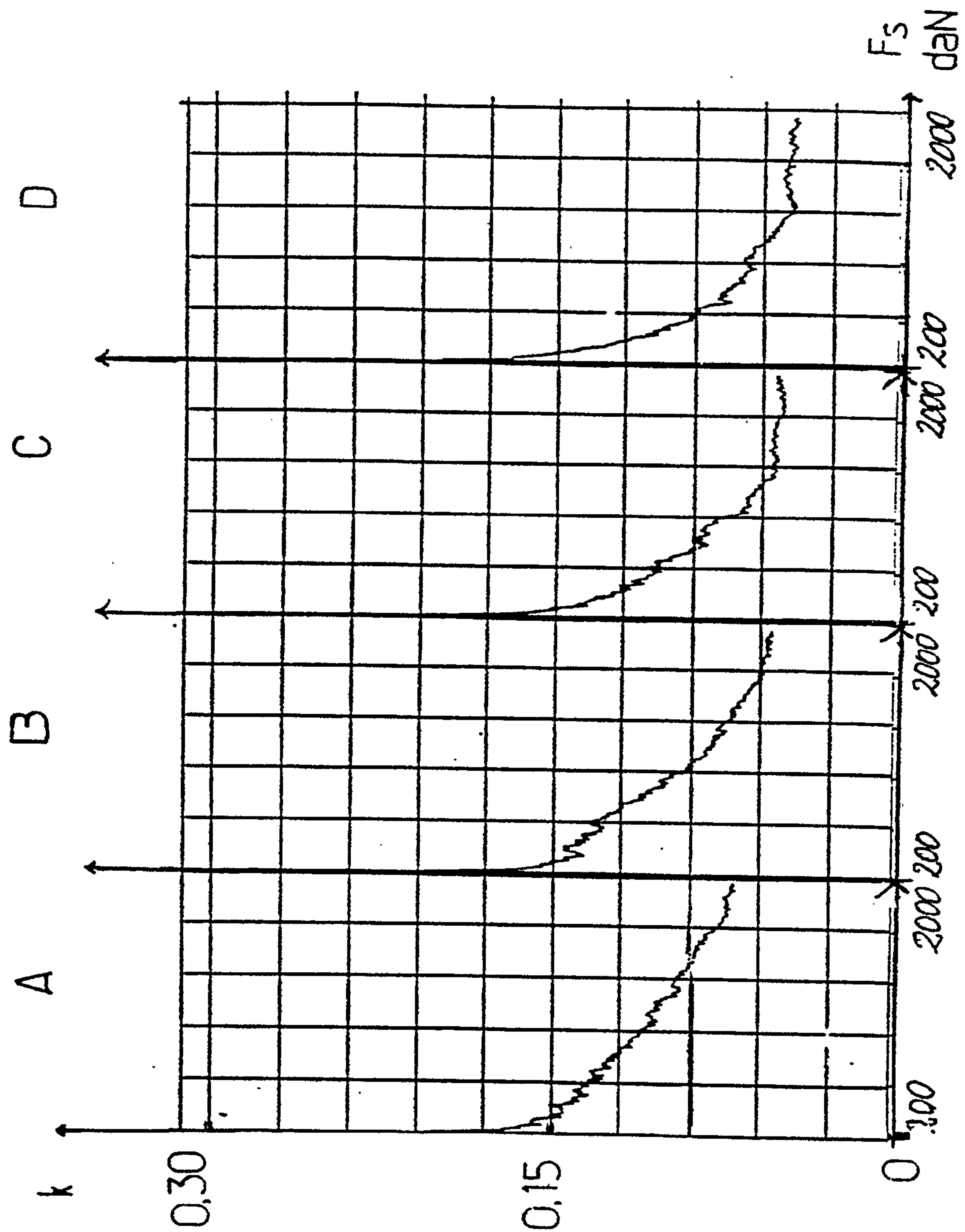


FIG. 8

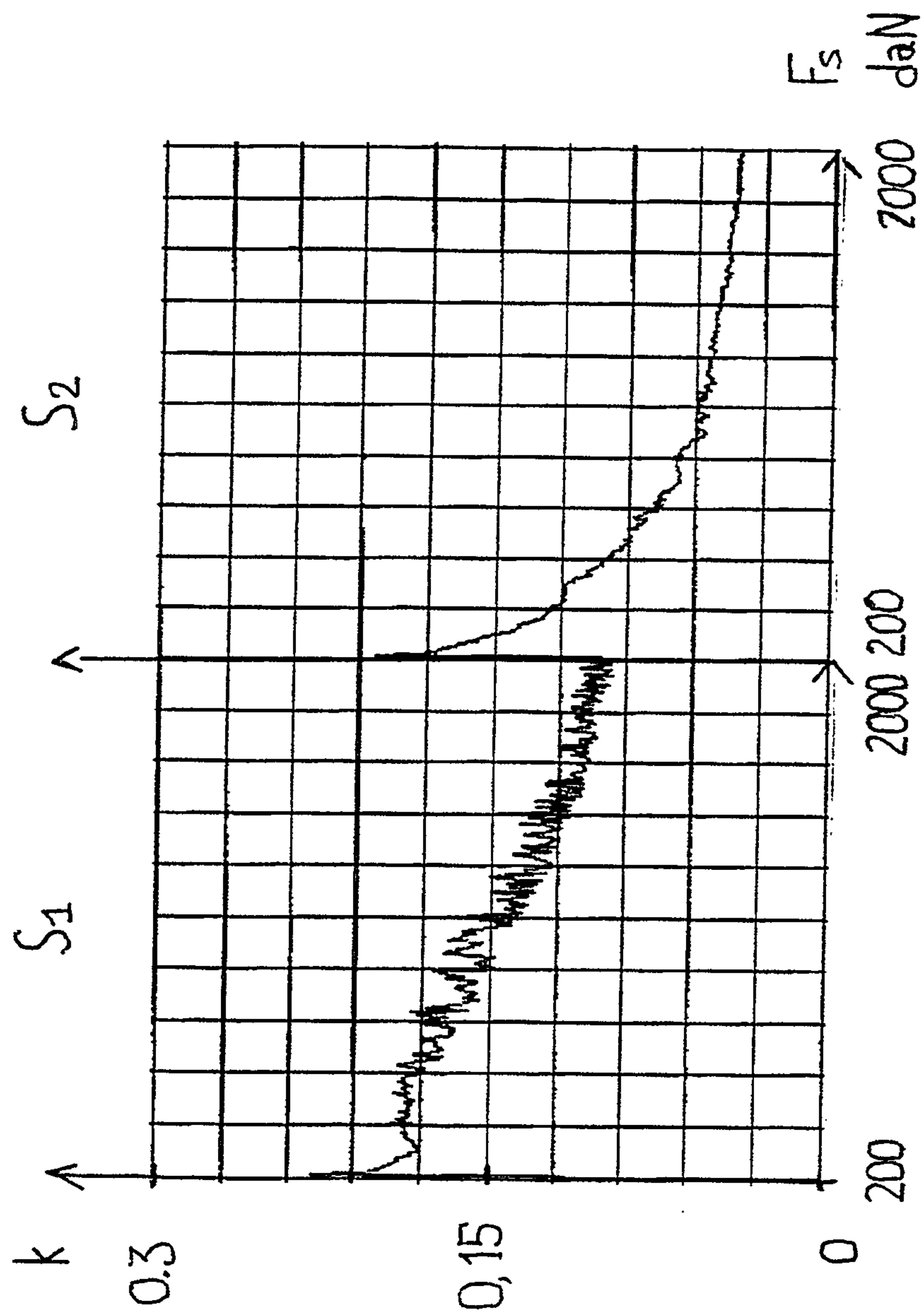


FIG 9