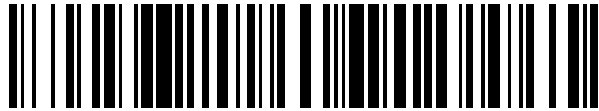


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 591**

51 Int. Cl.:

C04B 35/624 (2006.01)
C04B 35/80 (2006.01)
C04B 35/18 (2006.01)
C04B 35/185 (2006.01)
A61K 6/08 (2006.01)
A61K 6/02 (2006.01)
A61K 6/00 (2006.01)
A61C 13/00 (2006.01)
A61C 13/083 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2007 E 13167931 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2664601**

54 Título: **Compuestos de matriz cerámica a base de óxido**

30 Prioridad:

21.07.2006 US 491359

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.04.2018

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)
100 North Riverside Plaza
Chicago, IL 60606-1596, US**

72 Inventor/es:

**HENG, VANN;
DICHIARA, ROBERT A.;
SARAGOSA, SUSAN;
CHU, ELIZABETH;
LEVI, CARLOS G. y
ZOK, FRANK W.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 665 591 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de matriz cerámica a base de óxido

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a compuestos de matriz cerámica (CMC) a base de óxido y a un método de fabricación de compuestos de matriz cerámica (MC) a base de óxido.

2. Antecedentes

10 Los compuestos (también denominados como "materiales compuestos") están fabricados a partir de dos o más materiales constituyentes que permanecen separados y distintos a un nivel macroscópico mientras que forman un único componente. Matriz (o "aglutinante") y refuerzo(s) son dos constituyentes o compuestos principales. La matriz sostiene el refuerzo en un patrón ordenado.

15 El refuerzo es más fuerte y rígido que la matriz y proporciona al compuesto sus propiedades características. Los refuerzos imparten propiedades físicas (mecánicas y eléctricas) especiales para aumentar las propiedades de la matriz. El material de la matriz rodea y sostiene los materiales de refuerzo manteniendo sus posiciones relativas. La sinergia resultante produce propiedades de material que no están disponible a partir de materiales que aparecen naturalmente.

plástico reforzado con fibra de carbono (CRP); plástico reforzado con fibra de vidrio (GRP o "fibra de vidrio"); compuestos termoplásticos; compuestos de matriz metálica ("MMC") y compuestos de matriz cerámica (CMC) son algunos de los tipos comunes de compuestos.

20 El CMC está formado con una matriz cerámica con fibras como refuerzos. El CMC tiene una tensión mecánica relativamente alta a temperaturas elevadas. Estos materiales soportan condiciones físicamente exigentes tales como temperatura elevada, condiciones corrosivas, oxidación y entornos acústicos elevados.

25 El CMC de vidrio, CMC organometálico y CMC sin óxidos son algunos de los compuestos comunes conocidos. Estos compuestos tienen un uso restringido debido a diversas limitaciones. El CMC de vidrio porque es difícil fabricar formas complejas con CMC de vidrio. Las cerámicas organometálicas son costosas, tienen alta constante dieléctrica y son susceptibles a oxidación. El CMC sin óxidos encuentra un uso limitado ya que su matriz empieza a romperse típicamente sobre 70MPa (10 ksi).

30 En los últimos años, se han fabricado matrices cerámicas basadas en óxidos (también referidas como "CMC con óxidos") capaces de soportar altas temperaturas. Uno de estos CMC con óxidos tiene fosfato de aluminio enlazado con CMC con óxidos de alúmina como matriz y como refuerzo tejido Nicalon de tipo 8 harness satin. Sin embargo, esta matriz sufría inversiones de fase en la matriz sobre temperaturas de aproximadamente 760 °C (1400 °F). Otros CMC con óxidos muestran propiedades deseables por encima de los 760 °C (1400 °F) pero fallan a temperaturas por encima de 1100 °C (2000 °F). Son deseables CMC con óxidos operativos por encima de 1100 °C (2000 °F) (p.ej. en lanzaderas espaciales).

35 Se están realizando continuas mejoras para formar CMC basado en óxidos que muestre mejor estabilidad térmica y estructural a temperaturas hasta al menos de 1300 °C (2400 °F).

Por consiguiente, se desea fabricar CMC de varias formas y tamaños, que puedan soportar temperaturas por encima de 1100 °C (2000 °F) sin degradarse. También es deseable proveer un método económico para fabricar CMC que tenga varios tamaños y formas.

40 El documento WO 2007/061398 A1 expone un método de formación de un artículo de CMC o un artículo de material compuesto. Una presión P aplicada contra una superficie del artículo durante un proceso de sinterizado se controla para ser lo suficientemente alto como para resistir una fuerza de separación entre las capas del material CMC causado por encogimiento anisotrópico del material y/o para resistir una fuerza de separación causada por un encogimiento diferencial entre el material CIVIC y un material cerámico monolítico contiguo.

45 El documento US 2005/0084665 A1 expone una baldosa de cerámica que incluye un núcleo de material cerámico y un CMC con óxido, donde el núcleo de material cerámico tiene al menos una superficie cubierta con CMC con óxido.

El documento EP 1 281 697 A1 expone un CMC que comprende una matriz de sol gel con partículas de alúmina mixtas o mezcladas.

El documento WO 02/085618 A1 expone un material compuesto de matriz con óxido y métodos para fabricar el CMC, que incluyen métodos de fabricación de laminado húmedo, preimpregnado y bobinado de filamentos.

- 5 El documento de Jurf, A et al, "Advances in Oxide-Oxide CMC" expone avances recientes en materiales CMC óxido con óxido de composite Optics, Inc. (COI's) incluyendo etapas básicas de procesamiento, propiedades materiales y técnicas de fabricación actualizadas.

- 10 El documento WO 2007/014005 A1 expone un material CMC obtenido mediante infusión de una capa de barrera de difusión en una matriz porosa existente de CMC para revestir la primera fase matricial y las fibras expuestas, y luego densificar la matriz con ciclos repetidos de infiltraciones de una segunda fase matricial.

El documento US 7 081 294 B2 expone un material compuesto cerámico que tiene una red de fibras de refuerzo y una matriz que substancialmente incrusta la red después de una fase de cocción.

Sumario de la presente invención

- 15 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una mezcla para formar la matriz cerámica de mullita y alúmina de un artículo de material compuesto de matriz cerámica tal como se define en la reivindicación 1.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un preimpregnado de material compuesto de matriz cerámica tal como se define en la reivindicación 6 que comprende material de fibra cerámica impregnado con una mezcla del primer aspecto.

- 20 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo de material compuesto de matriz cerámica, el método tal como se define en la reivindicación 7.

Este breve resumen se ha proporcionado para que la naturaleza de la invención se entienda rápido. Se puede obtener una comprensión más completa de la invención por referencia a la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la misma en relación con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

- 25 Las características anteriores y otras características de la presente invención se describirán ahora con referencia a los dibujos de una realización preferida. En los dibujos, los mismos componentes tienen los mismos números de referencia. La forma de realización ilustrada está destinada a ilustrar, pero no para limitar la invención. Los dibujos incluyen las siguientes figuras.

- 30 La Figura 1 muestra las etapas del proceso para la preparación de material compuesto de matriz cerámica basado en óxidos;
La Figura 2A muestra un diagrama de flujo para la preparación de la matriz cerámica de mullita y alúmina basada en óxidos, de acuerdo con un aspecto de presente invención; y
La Figura 2B muestra un diagrama de flujo para la preparación de CMC con óxido, de acuerdo con un aspecto de presente invención.

- 35 Descripción detallada de diversas realizaciones

- 40 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un CMC basado en óxidos (también referido como "CMC con óxido"). El CMC con óxido de la presente invención exhibe estabilidad térmica y estructural a temperaturas más allá de 1100 °C (2000 °F). El CMC con óxido de la presente invención tiene una mayor capacidad de resistencia térmica, resistencia mejorada a daños y menos susceptibilidad a ser frágil a temperaturas superiores a 1100 °C (2000 °F).

Para facilitar la comprensión de la base del CMC basado en óxidos, sus componentes, y el método de preparación de CMC basado en óxidos, se describirá una visión general de las etapas para formar el CMC basado en óxidos. Las etapas específicas y los componentes para formar el CMC basado en óxidos se describirán con referencia al método general de la formación de CMC basado en óxidos.

- 45 La figura 1 muestra un diagrama de bloques de nivel superior para la formación de un CMC basado en óxidos. En la etapa S10, se selecciona una fibra cerámica. En la etapa S12, la fibra cerámica se impregna con suspensión en polvo de cerámica. En la etapa S14, la fibra impregnada se coloca sobre una herramienta. En la etapa S16, la fibra

impregnada revestida se cura. En la etapa S18, se realiza cocción sin ayuda para formar el CMC basado en óxidos.

5 La matriz cerámica de mullita y alúmina (también llamada, "matriz cerámica") comprende una solución de precursor de alúmina combinada con una mezcla en polvo de cerámica. La mezcla en polvo de cerámica comprende un polvo de mullita y alúmina y un agente de emisividad, en el que la mezcla en polvo de cerámica comprende hasta el 20% en peso de agentes de emisividad. La mezcla en polvo de cerámica puede comprender alrededor de 10-70% en peso de una mezcla de mullita y alúmina en polvo, hasta 25% en peso de aglutinante y hasta un 1% en peso de antiespumante. Preferentemente, se utilizan polvos de alúmina y mullita submicrométricos. En la mezcla en polvo de mullita y alúmina, la relación mullita a alúmina varía de 5/95 a 95/5, preferiblemente la mezcla en polvo tiene 73,5% en peso de mullita y 26,5% en peso de alúmina. El aglutinante es preferentemente un aglutinante orgánico, Polivinilpirrolidona (PVP).

10 Se incorporan agentes de emisividad tales como el carburo de silicio (SiC) encapsulado, tetraboruro de silicio (SiB₄) o hexaboruro de silicio (SiB₆) en la suspensión en polvo para aumentar la emisividad de la superficie. También se pueden añadir a la matriz cerámica otros agentes de emisividad tales como disiliciuro de molibdeno (MoSi₂) y fosfato de aluminio que contiene carbono. En una realización preferida, los agentes de emisividad tienen un tamaño de partícula entre 1-50 micras. Se prefiere el antiespumante Dow Corning 1410.

20 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de matriz cerámica de mullita y alúmina. La Figura 2A muestra un diagrama de flujo para el método de fabricación de la matriz cerámica de mullita y alúmina. En la etapa S100, se prepara una solución de precursor de alúmina que tiene una densidad de alrededor de 0,5 a 5,00 g/cm³. Para la preparación de la solución de precursor de alúmina, se disuelve de 50 a 500 g de cloruro de aluminio hexahidratado en 50 a 1500 g de agua desionizada. La mezcla se calienta en un recipiente de reacción con un condensador de reflujo refrigerado a 40-45°C. Se añade a la solución polvo de aluminio de tamaño de malla - 40 a 325, que van desde 20 a 400 g, de al menos 99% de pureza. La temperatura de la solución se mantiene a 65-75 °C durante aproximadamente 12-15 horas. Después se filtra la solución. Se concentra a continuación la solución de precursor de alúmina resultante para ajustar la densidad de la solución a 0,5-2 g/cm³.

25 En la etapa S102, la solución de precursor de alúmina se combina con la mezcla en polvo de cerámica para formar suspensión en polvo. Preferentemente, se combina la solución de precursor de alúmina de densidad 1,3 g/cm³ con la mezcla en polvo de cerámica. La mezcla en polvo de cerámica comprende 10-70% en peso de mezcla de mullita y alúmina en polvo, de 0 a 25% en peso de PVP, de 0 a 20% en peso de agente de emisividad y 0-1% en peso de antiespumante.

30 En la etapa S104, la suspensión de polvo de cerámica se transforma en una suspensión homogénea mediante la rotura de los aglomerados de polvo suave. Los métodos para la creación de una suspensión homogénea son bien conocidos en la técnica. Algunos ejemplos incluyen bolas de molienda, molienda de atrición, mezcla de alta cizalladura y fresadora sonic. En una realización preferida, la mezcla se muele en un molino de bolas con un medio de alúmina. Preferentemente, la mezcla se muele en un molino de bolas durante cuatro horas para producir una suspensión homogénea no aglomerada de matriz cerámica de mullita y alúmina.

35 La figura 2B muestra un diagrama de flujo de un método para formar un material compuesto de cerámica basado en óxidos. En la etapa S200, se prepara una solución de precursor de alúmina de una densidad deseada. En la etapa S202, la solución de precursor de alúmina se combina con la mezcla de cerámica de mullita y alúmina en polvo para formar suspensión en polvo. En la etapa S204, la suspensión en polvo de cerámica se muele en molino de bolas durante aproximadamente 4 horas para formar una suspensión homogénea de matriz cerámica de mullita y alúmina.

45 En la etapa S206, se impregna la suspensión de cerámica de mullita y alúmina en polvo formada a partir de la suspensión en polvo de cerámica en varios tejidos de fibras de cerámica tejidas usando cualquiera de los métodos de infiltración comúnmente usados para formar un preimpregnado. Para una infiltración completa y uniforme, se usa una racleta o una configuración de rodillo de arrastre para formar el preimpregnado. Se escogen las fibras cerámicas de tipo 4-harness satin, 8-harness satin o tejido sencillo de fibras de óxido como Nextel 312, Nextel 550, Nextel 610, Nextel 620, Nextel 650, Nextel 720, Altex o Almax Quartz, y fibras de sin óxidos como fibras de SiC como Nicalon (CG, HiNicalon o Syramic) y Tyranno (SA o ZMI). Las fibras preferidas para uso a alta temperatura son, pero sin limitación a, Nexter 720 o Tyranno SA.

50 En la etapa S208, el tejido preimpregnado se seca para desarrollar pegajosidad y luego se envuelve en una herramienta compleja deseada en el paso S210 para formar un tejido preimpregnado de espesor y forma deseados. La herramienta y el tejido preimpregnado después se cura y se convierte en rígida en el paso S212. El curado se realiza preferiblemente a 177 °C (350 °F) en una bolsa de vacío. El curado puede llevarse a cabo con presión, de aproximadamente 210-690kPa (30-100 psi), o sin presión, mediante el uso de una prensa o un autoclave. El curado a 177 °C (350 °F) ayuda en la eliminación de los componentes volátiles y la matriz empieza a ser rígida. El precursor de alúmina une la mullita y los polvos de alúmina juntos. La selección del proceso para el secado y el curado depende del tamaño y forma de la herramienta.

En la etapa S214, se retira la herramienta después del curado a 177 °C (350 °F) y la parte infiltrada seca conserva su forma deseada. En la etapa S216, se sinteriza la parte infiltrada independiente entre 820-1300 °C (1500-2400 °F), preferiblemente a 1200 °C (2200 °F), durante unas dos horas, formando CMC con óxido en la etapa S218. La sinterización de la parte independiente no utiliza ninguna herramienta especial. Esto reduce el coste de fabricación.

5 La sinterización a altas temperaturas facilita la reacción entre el precursor de alúmina seca con la mullita y la mezcla de polvo de alúmina, mientras se volatilizan completamente los componentes orgánicos. Esto le proporciona al CMC su alta resistencia.

10 En una realización adicional, las etapas de infiltración, secado y curado se pueden repetir para lograr la densidad deseada del CMC. La purga del material compuesto se puede hacer con capas de purga si es necesario para reducir la porosidad de la matriz y la acumulación en las superficies.

Los polvos de mullita y alúmina son ambos materiales de alta de temperatura que no sinterizan fácilmente a temperaturas por encima de 1100 °C (2000 °F), evitando de este modo una fuerte unión a las fibras o incluso a sí mismos.

15 En los CMC a base de óxido de la presente invención, la matriz a base de mullita y alúmina es porosa y, por lo tanto, las fibras y matriz tienen una interfaz débil. Esta interfaz débil desvía las grietas y distribuye la carga a otras fibras, causando que las grietas absorban energía. Este es el mecanismo de fractura ideal necesario para que los CMC alcancen una mayor dureza y para mejorar la estabilidad de resistencia.

20 El material CMC de la presente invención tiene muchas aplicaciones potenciales, especialmente para entornos difíciles, como naves espaciales, aviones y misiles. Las aplicaciones potenciales incluyen el X-37, X-43, X-45, la lanzadera, nuevos vehículos de reentrada espacial, aviones y misiles y turbinas terrestres y otros equipos que utilizan entornos extremos.

Los anteriores y otros aspectos de las enseñanzas se pueden entender mejor en relación con los siguientes ejemplos, que se presentan con fines ilustrativos y no a modo de limitación.

Ejemplo 1: Preparar un precursor de alúmina

25 La solución de precursor de alúmina se fabrica mediante la disolución de 202,80 gramos de cloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de grado reactivo en 800 g de agua desionizada. La solución se calienta en un recipiente de reacción con un condensador de reflujo refrigerado a 40-45 °C. Se añaden aproximadamente 113,28 gramos de polvo de aluminio de -40 a +325 de malla con al menos 99,8% de pureza lentamente a la solución. Según reacciona el polvo de aluminio, se produce una reacción exotérmica. Después de finalizar la reacción, la solución se mantiene a 65-75 °C durante aproximadamente -12-15 horas. La solución se filtra y se ajusta la concentración a una densidad de aproximadamente 1,3-2,0 g/cm³.

Ejemplo 2: Preparar la suspensión

35 Para hacer suspensión en polvo de cerámica para el proceso de preimpregnado del CMC, la solución de precursor de alúmina a una densidad de 0,5 a 5,0 g/cm³, preferiblemente de 1,3 a 2,0 g/cm³, se combina con polvo de alúmina (AKP-50 de Sumitomo Chemical Co. LTD) y polvo de mullita (KM101 de KyOritsu Ceramic Materials o MU107 de Sowa Denko) a una concentración de 10-70% en peso de polvo, preferiblemente 50% en peso. La relación mullita a polvo de alúmina varía de 5/95 a 95/5, preferiblemente 73,5% en peso de mullita y 26,5% en peso de alúmina. Esta mezcla se combina con 0 a 25% en peso, preferiblemente 15% en peso de PVP (de Sigma Aldrich), 0-20% de agente de emisividad (preferiblemente 4-8% en peso), y de 0 a 1% en peso de Dow Corning 1410 (antiespumante).

Ejemplo 3: Preparar el preimpregnado

40 Preimpregnado: La suspensión de polvo de cerámica se impregna en tejido con óxido tejido (4 u 8 harness satin) como Nextel 312, Nextel 440, Nextel 550, Nextel 720, Nextel 610 o un paño tejido no óxido de Tyranno SA o Nicalon CG. La impregnación del tejido se lleva a cabo utilizando una configuración de raqueta produciendo un preimpregnado húmedo.

Ejemplo 4: Preparar el material compuesto de matriz cerámica de mullita y alúmina

50 Se combinan 364,8 gramos de solución de precursor de alúmina (densidad 1,3 g/cm³) con 111,8 gramos de polvos de alúmina (AKP-50), 316,8 gramos de polvos de mullita (MU107), 66,6 gramos de PVP (PVP-10), 40 gramos de polvos de SiC, 140,0 gramos de agua desionizada y 5 gotas de antiespumante Dow Corning 1410 y luego se muele en un molino de bolas durante 4 horas para formar una suspensión en polvo de cerámica. La mezcla se infiltra a través de un tejido de óxido tejido (4 u 8 harness satin) como Nextel 312, Nextel 440, Nextel 550, Nextel 720, Nextel 610 o un paño tejido no óxido tal como de Tyranno SA o Nicalon CG, usando una raqueta o una configuración de

5 rodillo de arrastre para formar un preimpregnado húmedo. Las múltiples capas de preimpregnado de CMC se cubren o depositan en herramientas complejas, en bolsas de vacío que tienen purgadores estándar y respiradores utilizados en la industria de los compuestos orgánicos y en autoclave a 177 °C (350 °F). Después de la exposición de la matriz a calor para fijar la matriz, se quitan las herramientas y la bolsa de vacío. La pieza resultante se cura posteriormente independientemente entre 820 °C (1500 °F) y 1300 °C (2400 °F), preferiblemente 1200 °C (2200 °F).

Ejemplo comparativo 5: Preparar el material compuesto de matriz cerámica de mullita y alúmina

10 Se combinan 137 gramos de solución de precursor de alúmina (densidad 1,3 g/cm³) con 42 gramos de polvos de alúmina (AKP-50), 119 gramos de polvo de mullita (MU107) y 25 gramos de PVP (PVP-10) y luego se muele en molino de bolas durante 4 horas para formar una suspensión en polvo de cerámica. El tejido se infiltra por el mismo método que se describe en el Ejemplo 1.

15 Los expertos en la técnica pueden apreciar ahora a partir de la descripción anterior que las amplias enseñanzas se pueden implementar en una variedad de formas. Por lo tanto, mientras que las enseñanzas se han descrito en relación con ejemplos particulares de la misma, el verdadero alcance de las enseñanzas no debe ser tan limitado, ya que otras modificaciones serán evidentes para el experto en la materia tras el estudio de la memoria descriptiva, ejemplos y reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla para formar la matriz cerámica de mullita y alúmina de un artículo de material compuesto de matriz cerámica, comprendiendo la mezcla:
 - 5 una mezcla en polvo de cerámica que tiene mullita y alúmina en polvo y un agente de emisividad; y
 - una solución de precursor de alúmina,
 - en la que la mezcla en polvo de cerámica comprende hasta un 20% en peso de agente de emisividad y el agente de emisividad se basa en cualquiera de carburo de silicio (SiC), tetraboruro de silicio (SiB₄), hexaboruro de silicio (SiB₆), disiliciuro de molibdeno (MoSi₂) y fosfato de aluminio que contiene carbono.
 - 10 2. La mezcla de la reivindicación 1, en la que la mezcla en polvo de cerámica comprende 10-70% de mullita y alúmina en polvo.
 3. La mezcla de la reivindicación 1, en la que la mezcla de mullita y alúmina en polvo comprende mullita y alúmina en una relación de entre 5/95 y 95/5.
 4. La mezcla de la reivindicación 1, en la que la mezcla en polvo de cerámica comprende adicionalmente hasta el 25% en peso de aglutinante.
 - 15 5. La mezcla de la reivindicación 1, en la que la solución de precursor de alúmina tiene una densidad de entre 0,5 a 5,0 g/cm³.
 6. Un preimpregnado de material compuesto de matriz cerámica que comprende material de fibra cerámica impregnado con una mezcla tal como se reivindica en cualquier reivindicación anterior.
 7. Un método de fabricación de un artículo de material compuesto de matriz cerámica, comprendiendo el método:
 - 20 preparar una solución de precursor de alúmina;
 - tratar la solución de precursor de alúmina con una mezcla en polvo de cerámica que tiene mullita y alúmina en polvo y un agente de emisividad para formar una mezcla tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
 - formar una suspensión homogénea de la mezcla;
 - 25 infiltrar la suspensión homogénea en material de fibra cerámica para formar un preimpregnado;
 - curar y sinterizar el preimpregnado para formar el artículo de material compuesto de matriz cerámica.
 8. El método de la reivindicación 7, en el que el curado se produce a aproximadamente 177 °C (350 °F) en una bolsa de vacío.
 9. El método de la reivindicación 7, en el que la sinterización se produce entre 820-1300 °C (1500-2400 °F).
- 30

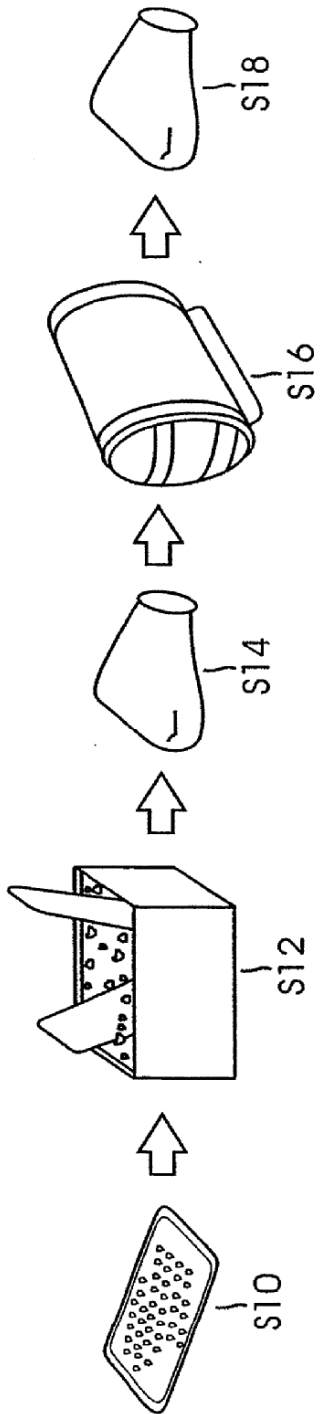


FIG. 1

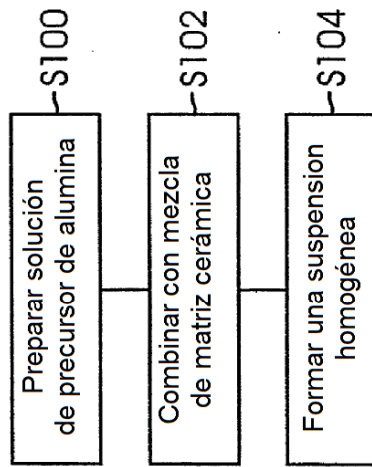


FIG. 2A

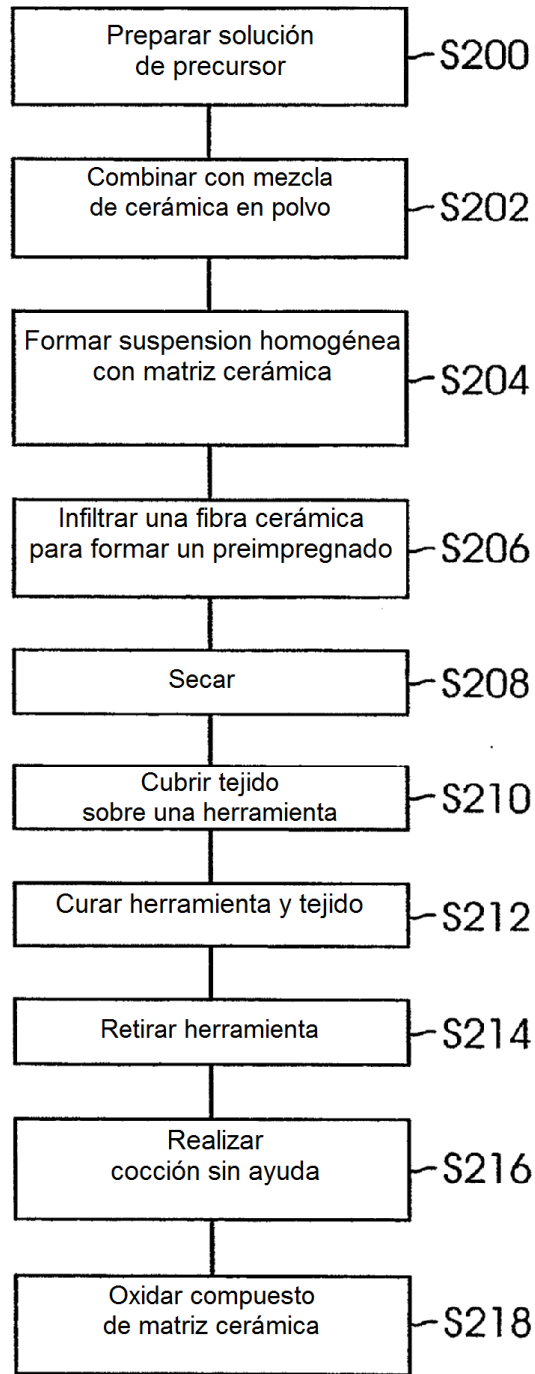


FIG. 2B