



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00314**

(22) Data de depozit: **24/05/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2022** BOPI nr. **9/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2018 BOPI nr. **11/2018**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN
CUZA" DIN IAȘI, BD. CAROL I NR. 11, IAȘI,
IS, RO**

(72) Inventatori:
• **CIOMAGA CRISTINA-ELENA,
STR. CERNA, NR. 6A, BL. A2, SC. A, AP. 40,
IAȘI, IS, RO;**
• **AIRIMIOAEI MIRELA, STR. CLOPOTARI,
NR. 12, BL. 608, SC. A, ET. 1, AP. 4, IAȘI, IS,
RO;**

• **MITOSERIU LILIANA, STR. BUJORILOR,
NR. 5, VALEA LUPULUI, IS, RO;**
• **LUPU NICOLETA, ȘOS. NAȚIONALĂ
NR. 42 B, BL. A 1, SC. D, ET. 4, AP. 3, IAȘI, IS,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 106629860 (A); J. BARBOSA,
B. ALMEIDA, J. MENDES, D. LEITAO,
J. ARAUJO, "INFLUENCE OF GRAIN SIZE
DISPERSION ON THE MAGNETIC
PROPERTIES OF NANOGRANDULAR
BaTiO₃-CoFe₂O₄ THIN FILMS",
JOURNAL OF NANOSCIENCE AND
NANOTECHNOLOGY, VOL. 9,
PP. 3742-3746, 2009**

(54) **COMPOZIT CERAMIC DE TIPUL $x\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-}1(1-x)\text{PbTiO}_3$
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA**



RO 132918 B1

1 Invenția se referă la un compozit ceramic de tipul $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$ și la un
procedeu de obținere a acestuia.

3 Materialele ceramice compozite sunt sisteme artificiale ce conțin cel puțin două faze
cu proprietăți fizico-chimice diferite separate la nivel micro-mezoscopic în produsul final.
5 Caracterul lor multifuncțional derivat din prezența de faze multiple (existența mai multor
proprietăți diferite în aceeași structură compozit) contribuie la miniaturizarea și integrarea
7 acestora în dispozitive complexe în microelectronică. Unele dintre cele mai interesante tipuri
de compozite de mare interes în ultimii ani sunt magnetoelectrice (ME) multiferroice [H.
9 **Palneedi et al, Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite
materials and applications, Actuators, 5, (9), (2016), 1-31**], care prezintă și posibilitatea
11 cuplajului a doi parametri de ordine ferroici (feroelectrică: polarizația electrică și magnetică:
magnetizația) în aceeași structură. Cuplajul ME în aceste structuri este mediat de existența
13 unui ansamblu de tensiuni-deformări la interfețe; astfel la acțiunea câmpului electric (input)
componenta piezo/feroelectrică se deformează, prin intermediul interfețelor deformarea se
15 transmite componentei magnetostriective, care va răspunde printr-o mărime magnetică
(output) și vice-versa. Studiul sistemelor ME a cunoscut în ultimii ani o dinamică extraordi-
17 nară datorită atât posibilităților aplicative în spintronică, senzorică, ca elemente de
memorie cu stări multiple, cât și datorită fenomenelor de interfață descoperite în astfel de
19 structuri di-fazice cu diverse grade de conectivitate și compoziții realizate sub formă de cera-
mică, filme multistrat, heterostructuri orizontale/verticale, nanofire compozite, nanopulberi
21 cu structuri miez-înveliș etc. [M. Fiebig et al, *The evolution of multiferroics*, *Nat. Rev.
Mater.*, 1, (2016), 1-14; S. Priya, *Recent advancements in magnetoelectric particulate
23 and laminate composites*, *J. Electroceram.* 19, (2007), 147; C.W. Nan et al, *Multiferroic
magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*, *J.
25 Appl. Phys.*, 103, (2008), 031101; Y. Wang et al, *Multiferroic magnetoelectric composite
nanostructures*, *NPG Asia Materials* (2010) 2, 61-68]. Datorită compatibilității structurale
27 între structura de perovskit și cea de spinel, combinațiile de oxid feroelectric perovskit cu
oxizi magnetici spineli (ferite) sunt cele mai frecvent utilizate.

29 Titanatul de plumb (PbTiC_b - PT) este un material piezo/feroelectric cu structură de
perovskit caracterizat printr-o distorsiune tetragonală, permitivitate și polarizație spontană
31 foarte mari la temperatura camerei, însă practic imposibil de exploatat ca ceramică în
aplicații datorită sinterabilității foarte reduse [J.S. Forrester et al, *Synthesis of PbTiO_3
33 ceramics using mechanical alloying and solid state sintering*, *J. Solid State Chem.* 177,
(2004), 3553-3559]. Ferita de cobalt (CoFe_2O_4 - CF) este un material magnetic dur cu
35 structură de spinel, stabil chimic, cu coercitivitate mare, magnetizație moderată și coeficient
magnetostriectiv ridicat [C.N. Chinnasamy et al, *Synthesis of size-controlled cobalt ferrite
37 particles with high coercivity and squareness ratio*, *J. Colloid Int. Sci.*, 263, (2003), 80-
83; A. Franco Jr., F.C. e Silva, *High temperature magnetic properties of cobalt ferrite
39 nanoparticles*, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 172505].

41 Domeniul tehnologic în care se încadrează problema invenției propuse este
"Materiale, procese și produse inovative". Astfel, ținând seama de interesul aplicativ de a pro-
43 duce un material compozit CF-PT pe baza acestor două componente, care să aibă caracter
multiferroic și multifuncțional la temperatura camerei, și care să îmbine caracterul fero-
45 magnetic și magnetostriectiv generat de componenta magnetică cu proprietăți feroelectrice
și permitivitate mare ($\epsilon \sim$ sute) prin contribuția fazei feroelectrice PT, s-a propus realizarea
47 unui compozit ceramic di-fazic cu un grad superior de amestecare reciprocă a fazelor, omo-
genitate și densitate mare. Scopul acestei invenții a fost dezvoltarea unei metode gel-

RO 132918 B1

combustie combinată cu reacție în stare solidă, prin care este sintetizată direct ferita pe suportul de particule de PT (compozit realizat in-situ), în loc de o amestecare a celor două faze separat. S-au optimizat parametrii de sinteză care să asigure obținerea de pulberi compozite cu formula $x\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbTiO}_3$ și diverse compoziții x, caracterizate printr-un grad înalt de amestec la mezoscală și puritate chimică. Metoda gel-combustie oferă avantaje specifice în prepararea materialelor ceramice oxidice multi-componente întrucât prin gelifiere se asigură un grad ridicat de omogenitate a precursorilor și se reduce nevoia de difuzie atomică din timpul calcinării în stare solidă, astfel încât acest proces se poate realiza cu un buget termic redus. Datorită faptului că în urma combustiei rezultă particule oxidice ultrafine (zeci-sute de nm), temperaturi de sinterizare mai reduse pot asigura o densitate superioară valorii de 90% în produsul ceramic și sunt limitate reacțiile secundare la interfețe. Pentru obținerea de ceramici compozite di-fazice cu densități mari și fără faze secundare la interfețe, a fost necesară și optimizarea parametrilor de sinterizare, astfel încât ceramicile compozite să aibă proprietăți dielectrice și magnetice superioare la temperatura camerei, față de cele raportate în literatură în compuși similari [L. Mitoseriu et al, *BaTiO₃-(Ni_{0,5}Zn_{0,5})Fe₂O₄ ceramic composites with ferroelectric and magnetic properties*, J. Eur. Ceram. Soc. 27, (2007), 4379-4382; Q.H. Jiang et al, *Magnetoelectric composites of nickel ferrite and lead zirconate titanate prepared by sparkplasma sintering*, J. Eur. Ceram. Soc. 27, (2007) 279-284; L. Mitoseriu et al, *Magnetic properties of the BaTiO₃-(Ni, Zn)Fe₂O₄ multiferroic composites*, J. Magn. Mater. 316, (2007), e603-e606; J. Ryu et al, *Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials*, J. Electroceram. 8, (2002) 107-119; D. Wu et al, *Magnetoelectric composite ceramics of nickel ferrite and lead zirconate titanate via in situ processing*, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 5002-5005]. Datorită folosirii metodei *in situ* și optimizării parametrilor de preparare și a parametrilor de sinteză și densificare, ceramicile compozite magneto-electrice CF-PT întrunesc un optim al proprietăților funcționale dielectrice și magnetice necesar unor aplicații în microelectronică la temperatura camerei, și constituie obiectul prezentei propuneri de brevet.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, o reprezintă găsirea unei compoziții ceramice pentru un compozit magnetoelectric ceramic obținut printr-un procedeu in-situ, care să aibă proprietăți dielectrice, magnetice și magnetostrictive optime la temperatura camerei.

Procedeele de obținere a compozițiilor ceramice, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că constă în realizarea sintezei fazei magnetice de CoFe_2O_4 direct pe particulele feroelectrice suport de PbTiO_3 prin metoda autocombustiei, cu amestec de citrați-nitrați drept combustibil, prin metoda reacției în stare solidă, calcinarea precursorilor la 500°C, timp de 3 h, respectiv, 700°C, timp de 8 h, și sinterizare la temperatura de 1100°C, timp de 2 h, rezultând un compozit ceramic di-fazic $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$.

Modificarea procedeeului de preparare prin metode chimice combinate gel-combustie și reacție în stare solidă și optimizarea parametrilor pentru a produce pulberi compozite de CF-PT fine și omogene, precum și cel de sinterizare se utilizează pentru a controla: (i) conectivitatea fazelor (izolarea fazei magnetice în matricea feroelectrică și realizarea unei conectivități de tip (0-3)); (ii) să se evite formarea de faze secundare prin reacții la interfețe în timpul tratamentelor termice de calcinare și sinterizare dar cu densități relative mari, peste 90% și (iii) găsirea unei compoziții ceramice din această serie care să aibă proprietăți dielectrice, magnetice și magnetostrictive optime la temperatura camerei.

RO 132918 B1

1 Autorii prezentei invenții arată că metoda de preparare utilizată ce va fi descrisă mai
jos, asigură în ceramicele compozite: puritatea fazei (caracter di-fazic în limita de detecție
3 a difractometriei de radiații X), omogenitate, densități peste 90% în toate compozițiile
ceramice și caracter multifuncțional la temperatura camerei, caracterizat prin proprietăți: (1)
5 feromagnetice, (2) magnetostrictive și (3) fero/dielectrice, cu permitivități de ordinul sutelor
și pierderi mici la frecvențe peste 1kHz, așa cum va fi arătat în cele ce urmează.

7 Soluția tehnică de realizare de ceramici compozite feroelectric-feromagnetic xCF-(1-
x)PT utilizând procedeul de preparare *in situ* prin metoda gel-combustie cu parametrii
9 optimizați, prezintă următoarele avantaje față de alte metode din literatură:

- conduce la obținerea de ceramici compozite di-fazice cu conectivitate interfazală
11 (0-3), cu amestec și omogenitate ridicată în volumul ceramicii, fără fisuri interne și o bună
densificare (densități relative în domeniul 90-95%), fără formarea de faze secundare la
13 interfețe, spre deosebire de materialele ceramice magnetoelectrice compozite obținute prin
reacție în stare solidă în care gradul de omogenitate a celor 2 faze este mai scăzut (aparitia
15 fenomenului de percolație a fazei magnetice în matrice feroelectrică conduce la valori mici
ale permitivităților electrice și la o creștere semnificativă a pierderilor electrice, polarizație
17 scăzută, imposibilitatea de polare prin aplicarea de câmp electric), precum și obținerea de
faze secundare la interfața dintre componentele de bază;

- s-au obținut constante dielectrice în domeniul 50...240, pierderi dielectrice $\text{tg}\delta < 1$
19 la frecvența de $f = 100$ kHz, caracter feromagnetic cu magnetizația saturație $M_s \approx 58$ emu/g
și remanență $M_r \approx 18$ emu/g pentru câmpul maxim aplicat $H = 1$ T și efect magnetostrictiv cu
21 valorile maxime $\Delta L/L = -130$ ppm și respectiv 45 ppm pentru un câmp de 0,8 T, în con-
figurație paralelă, respectiv perpendiculară, pentru compoziția $x = 0,85$. Aceste caracteristici
23 recomandă această ceramică ca fiind un optimum compozițional cu potențial aplicativ ca
material multifuncțional la temperatura camerei, deoarece întrunește în aceeași structură
25 caracter fero/dielectric cu permitivități mari, proprietăți feromagnetice și magnetostrictive.
Datorită proprietăților electrice, magnetice și de magnetostrictiune prezente, aceste sisteme
27 compozite facilitează conversia energiei stocate electric și magnetic, ceea ce joacă un rol
important în mai multe dispozitive electronice precum senzori de câmp, traductori, filtre
29 integrate, memorii cu stări multiple (scrierea/citirea/ștergerea prin aplicarea de câmpuri
electric/magnetic), precum și aplicații în domeniu microundelor etc.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției:

33 - pulberea comercială de PbTiO_3 (PT) (Aldrich, puritate 99,9%), cu densitate de
 $\rho_{\text{th}} = 7,52$ g/cm³ a fost folosită ca matrice feroelectrică pentru producerea compozitelor
35 magnetoelectrice;

- pulberile compozit de xCF-(1-x)PT au fost preparate *in situ* prin metoda gel-
37 combustie citrat-nitrat similară celei raportate în [**CE. Ciomaga, C. Galassi, F. Prihor, I. Dumitru, L. Mitoseriu, A. R. Iordan, M. Airimioaei and M. N. Palamaru, Preparation and properties of the CoFe_2O_4 -Nb-Pb(Zr, Ti)O-3 multiferroic composites prepared in situ by gel-combustion method, J. Alloy. Compd. 485, (2009), 372-378; CE. Ciomaga, M. Airimioaei, V. Nica, L.M. Hrib, O.F. Caltun, A.R. Iordan, C. Galassi, L. Mitoseriu and M.N. Palamaru, Preparation and magnetoelectric properties of NiFe_2O_4 -PZT composites obtained in-situ by gel-combustion method, J. Eur. Ceram. Soc 32, (2012), 3325-3337**]
în care procedura și parametrii de sinteză au fost optimizați (fig. 1). Astfel, soluții de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich) și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich) au fost amestecate în
45 cantități stoichiometrice pentru a obține compozițiile $x = 0, 0,15, 0,25, 0,40, 0,55, 0,70, 0,85$
și 1. pH-ul soluției a fost ridicat la 7 prin adăugarea a 25% NH_3 în H_2O p.a. (Fluka). Soluțiile
47 nitrat au fost amestecate cu soluții apoase de acid citric $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich),

urmând reacțiile de descompunere. Amestecul PT - soluție acid citric/nitrat a fost agitat timp de 60 min și apoi încălzit la 80°C și agitat în continuare. După evaporarea excesului de apă s-a obținut un gel vâcos care ulterior prin auto-combustie la 300°C conduce la formarea unei pulberi fine ce conține precursorii compozitului. Formarea feritei CF *in situ* direct pe matricea de PT are loc urmând 2 pași de calcinare a pulberilor: 500°C/3 h și respectiv 700°C/8 h. Pulberea compozit de xCF-(1-x)PT rezultată prin calcinare a fost apoi măcinată, presată izostatic la rece la 11MPa în discuri cu diametrul de 12 mm și apoi sintetizată la diferite temperaturi. Un optim al strategiei de sintetizare care asigură densități relative în domeniul 90...95% și absența reacțiilor secundare la interfețe este 1100°C/2 h.

- puritatea fazei ceramicilor compozit xCF-(1-x)PT după sinterizare (fig. 2) a fost confirmată prin difractogramele de radiații X, care indică formarea compozitului di-fazic (spinel și perovskit, în proporțiile așteptate), fără prezența de faze secundare;
- analiza microstructurală realizată prin microscopie electronică de baleiaj a demonstrat obținerea de ceramici compozite cu conectivitate de tip (0-3) și o distribuție omogenă a fazelor constituente în volumul ceramicii compozit. De exemplu, microstructura obținută în fractură pentru compoziția $x = 0,85$ este omogenă și densă (densitate relativă determinată prin metoda Archimede: 95%), cu o bună dispersie a fazei magnetice spinel cubic (gri: CF) în matricea feroelectrică (albă: PT), ca rezultat al procedurii de preparare *in situ* prin metoda gel-combustie (fig. 3);
- eșantioanele ceramice compozit astfel obținute prezintă proprietăți multifuncționale la temperatura camerei (magnetice, fero/dielectrice cu permitivități foarte mari, magnetostrictive):
 - a. Proprietăți dielectrice: Ca rezultat al compoziției difazice, omogenității, lipsei fracturilor interne și a unei bune densificări, toate compozițiile au proprietăți dielectrice superioare în domeniul 10 Hz-1 MHz, în raport cu cele raportate în literatura [**S. Priya, Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites, J. Electroceram. 19, (2007), 147;** **C.W. Nan et al, Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions, J. Appl. Phys., 103, (2008), 031101;** **Y. Wang et al, Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures, NPG Asia Materials (2010) 2, 61-68.,** **A. Sharma et al, Structural, dielectric, magnetic and ferroelectric properties of $(PbTiO_3)_{0,5}-(Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4)_{0,5}$ composite, Physica B 415, (2013), 97-101**], cu permitivități la frecvența de 100 kHz de la ~ 260 până la 53 când x variază între 0,15 până la 0,85 (fig. 3). Reducerea permitivității dielectrice odată cu reducerea concentrației fazei feroelectrice (care prezintă valori ale lui ϵ mult mai mari decât ferita) este o consecință a "proprietății sumă" [**M. Fiebig et al, The evolution of multiferroics, Nat. Rev. Mater., 1, (2016), 1-14;** **S. Priya, Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites, J. Electroceram. 19, (2007), 147;** **C.W. Nan et al, Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions, J. Appl. Phys., 103, (2008), 031101**]. Pierderile dielectrice variază odată cu creșterea concentrației feritei de la ~ 0,04 la 0,23 (la 100 kHz), însă valori subunitare se obțin peste 1 kHz și scad la 10^{-2} la frecvențe mai mari (fig. 4), ceea ce indică și domeniul frecvențelor pentru posibile aplicații.
 - b. Caracteristicile magnetice ale ceramicilor compozite derivă din cele ale fazei magnetice (fig. 5). Întrucât prezența fazei feroelectrice (non-magnetice) în compozite nu schimbă natura interacțiunilor magnetice, se obține o reducere proporțională a magnetizației ca rezultat al „proprietății sumă” odată cu reducerea cantității de CF. Compozițiile preparate prin această metodă prezintă un maxim al magnetizației, al coercitivităților și al ariei ciclurilor

RO 132918 B1

1 M(H): magnetizație de saturație $M_s \approx 58$ emu/g și $\approx 4,75$ emu/g, iar magnetizație remanentă
2 $M_r \approx 2,7$ emu/g și respectiv $M_r \approx 18$ emu/g, pentru $x = 0,15$, respectiv $x = 0,85$, pentru câmpul
3 maxim aplicat $H = 1$ T.

4 c. Efectul magnetostrictiv s-a determinat prin măsurarea deformării sub acțiunea
5 câmpului magnetic și derivă din magnetostricțiunea feritei, întrucât componenta feroelectrică
6 nu are caracter magnetostrictiv. Efectul magnetostrictiv în ceramicile compozite depinde de
7 direcția de aplicare a câmpului magnetic în raport cu suprafața eșantionului (paralel,
8 respectiv perpendicular), de mărimea câmpului (s-a aplicat câmp în domeniul 0-0,9 T) și de
9 cuplajul mecanic dintre materialul magnetic și cel feroelectric (fig. 6). Magnetostricțiunea este
10 maximă pentru ferita pură și scade odată cu adăugarea de material ne-magnetic, însă are valori
11 acceptabile de mari în compozitul $x = 0,85$ (AL/L - 130 ppm în configurație de câmp paralel
12 și respectiv $\Delta L/L = 45$ ppm în câmp perpendicular de valoare $H = 0,85$ T).

13 Fig. 1..6 în relație cu propunerea de invenție reprezintă:

14 - fig. 1, schema de preparare a ceramicilor compozit după metoda dezvoltată în
15 cadrul invenției;

16 - fig. 2, difractograma de radiații X a ceramicilor $xCF-(1-x)PT$ sintetizate la $1100^\circ C/2$
17 h;

18 - fig. 3, imagine în fractură prin microscopie electronică de baleaj (SEM) a ceramicii
19 compozit pentru $x = 0,85$, sinterizată la $1100^\circ C/2$ h (mod de operare cu detecția electronilor
20 retroîmprăștiați: alb - PT, gri - CF);

21 - fig. 4, proprietăți dielectrice la temperatura camerei în $xCoFe_2O_4-(1-x)PbTiO_3$:
22 dependența de frecvență a părții reale a permitivității (a) și a tangentei unghiului de pierderi
23 (b);

24 - fig. 5, ciclul de histerezis magnetic M(H) cu inset al diagramei variației momentului
25 magnetic de saturație și al câmpului magnetic coercitiv în funcție de concentrația de ferită
26 în ceramicile compozite $xCF-(1-x)PT$ sintetizate la $1100^\circ C/2$ h;

27 - fig. 6, magnetostricțiunea $\Delta L/L$ în funcție de câmpul magnetic aplicat, în configurație:
28 (a) paralelă, (b) perpendiculară în ceramicile compozite $xCF-(1-x)PT$ sintetizate la
29 $1100^\circ C/2$ h.

RO 132918 B1

Revendicări

1. Procedeu de preparare in-situ prin metoda gel-combustie a unui compozit ceramic de tipul $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$ pe bază de CoFe_2O_4 și matrice de PbTiO_3 , **caracterizat prin aceea că**, constă în realizarea sintezei fazei magnetice de CoFe_2O_4 direct pe particulele feroelectrice suport de PbTiO_3 prin metoda autocombustiei, cu amestec de citrați-nitrați drept combustibil, prin metoda reacției în stare solidă, calcinarea precursorilor la 500°C , timp de 3 h, respectiv, 700°C , timp de 8 h, și sinterizare la temperatura de 1100°C , timp de 2 h, rezultând un compozit ceramic di-fazic $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$.
2. Material ceramic compozit de tipul $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$ realizat prin procedeul definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, are densități relative de 90...95%, conectivitate interfazică de tip 0...3, iar compoziția cu $x = 0,85$ prezintă un optimum al proprietăților multifuncționale la temperatura camerei astfel: $\epsilon: 50\text{...}240$, $\text{tg}\delta < 1$, $M_s = 58 \text{ emu/g}$ și efect magnetostrictiv cu valorile $\Delta L/l = -130 \text{ ppm}$ și respectiv 45 ppm pentru un câmp de 0,8 T în configurație paralelă, respectiv perpendiculară.

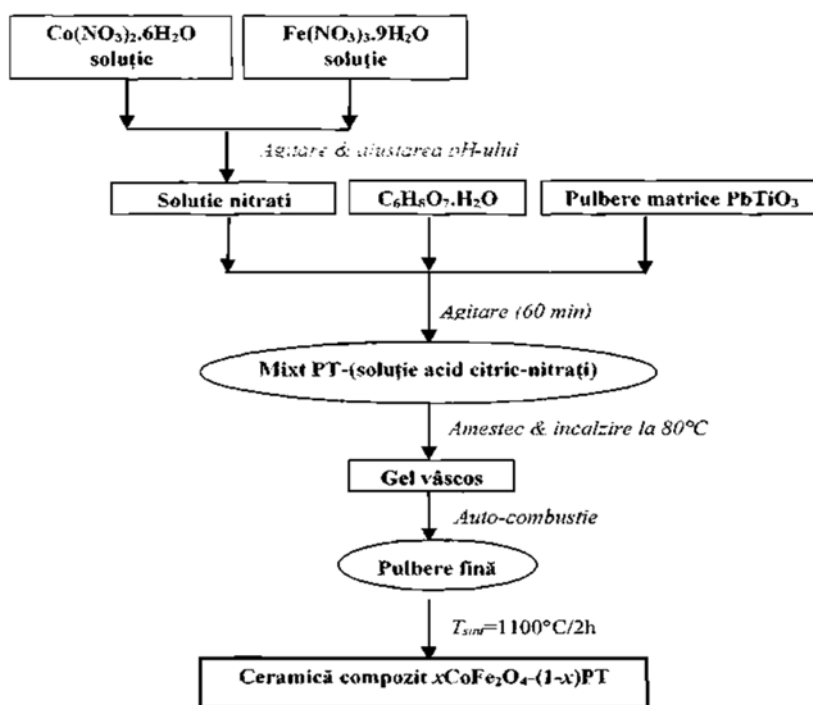


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C04B 35/26 (2006.01);

C04B 35/01 (2006.01)

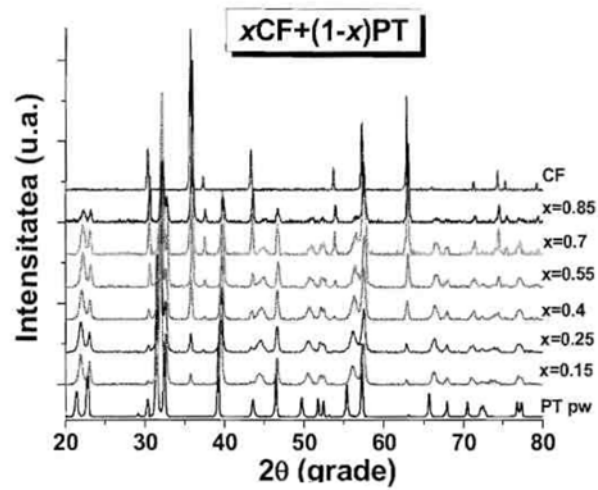


Fig. 2

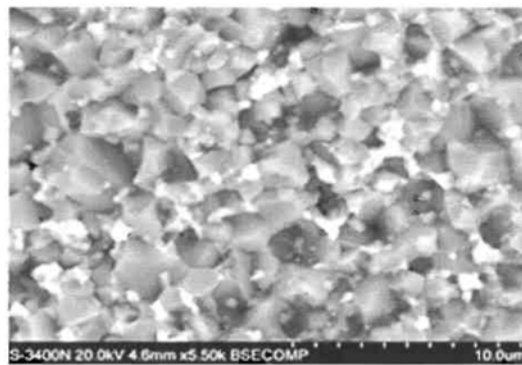


Fig. 3

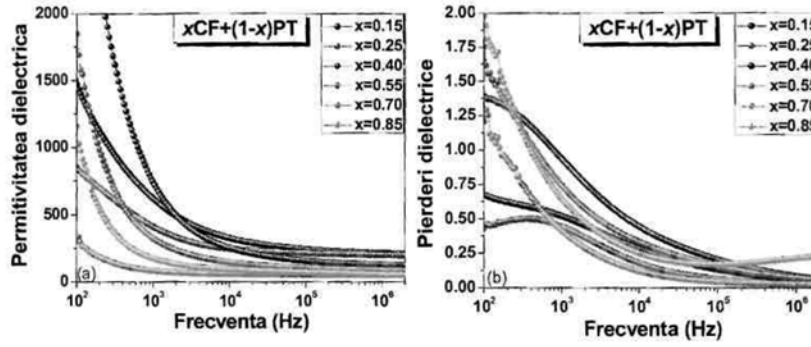


Fig. 4

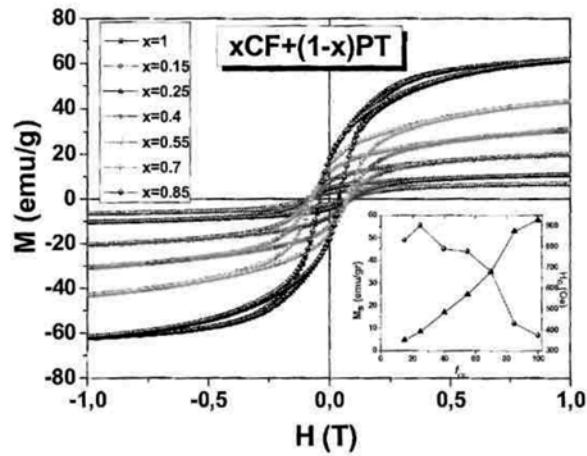


Fig. 5

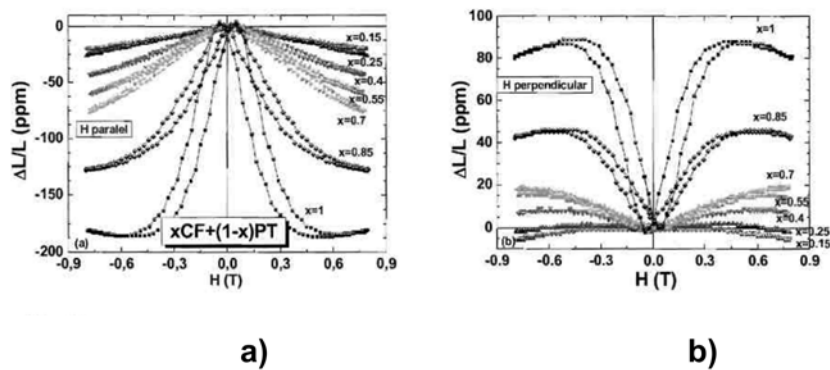


Fig. 6

