

용융 Si 침윤방법에 의한 반응소결 탄화규소 고온가스 필터의 제조 및 특성

황성식* · 김태우†

국민대학교 기계자동차공학부

*국민대학교 자동차공학대학원

(2003년 7월 24일 접수; 2003년 8월 5일 승인)

Fabrication and Properties of Reaction Bonded SiC Hot Gas Filter Using Si Melt Infiltration Method

Sung-Sic Hwang* and Tae-Woo Kim†

Mechanical Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

*GSAEK, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received July 24, 2003; Accepted August 5, 2003)

초 록

IGCC 발전 시스템에 사용되는 고온 가스 필터에 대하여 용융 Si 침윤공정 방법을 사용한 고강도 반응소결 탄화규소 고온 가스 필터 제조 공정이 개발되었다. 용융 Si 침윤 반응으로 제조된 반응소결 탄화규소의 상온 및 고온 파괴강도는 약 50~123, 60~66 MPa이었으며, 반응소결 탄화규소 다공체의 평균기공크기 및 기공율의 범위는 각각 60~70 μm 및 약 34 vol%이었다. 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 반응 소결 탄화 규소 다공체에서는 SiC 입자 사이에 SiC/Si으로 이루어진 기지 상이 형성되어 고온 파괴 강도가 점토 결합 탄화 규소 다공체보다 우수하였다. 소결된 지지층 위에 Si 분말이 첨가되지 않은 slurry를 사용하여 여과층을 제조하였다. 여과층에 사용된 SiC 입자의 크기가 10 μm에서 34 μm로 증가됨에 따라 SiC 입자 사이에 형성된 기지상의 두께가 증가하였다. 분진이 포함된 유체의 face velocity 변화에 따른 압손의 관계는 US filter와 Schumacher type 20 filter의 기체 유동 특성과 비슷하게 나타났으며, 분진여과 측정시 4분 내에 누출 분진의 크기가 1 μm 크기 이하로 감소되었다.

ABSTRACT

Novel fabrication technique was developed for high strength Reaction-Bonded SiC (RBSC) hot gas filter for use in IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) system. The room and high temperature fracture strengths for Si-melt infiltrated reaction-bonded SiC were 50–123, and 60–66 MPa, respectively. The average pore size was 60–70 μm and the porosity was about 34 vol%. RBSC infiltrated with molten silicon showed improved fracture strength at high temperature, as compared to that of clay-bonded SiC, due to SiC/Si phase present within SiC phase. The thickness for SiC/Si phase was increased with increasing powder particle size of SiC from 10 to 34 μm. Pressure drop with dust particles showed similar response as compared to that for Schumacher type 20 filter. The filter fabricated in the present study showed good performance in that the filtered powder size was reduced drastically to below 1 μm within 4 min.

Key words : RBSC, Infiltration, Si, SiC

1. 서 론

고온 세라믹스 가스필터(Hot Gas Ceramic Filter)는 IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle)나 PFBC(Pressurized Fluidized Bed Combustion) 방식으로 대표되는 첨단 전력 생산 시스템으로 가압 연소기에서 생성된 고온의 연료 가스에 포함된 분진을 제거하여 가스터빈의

안정적인 운전을 책임지는 IGCC 시스템 운용에 있어 반드시 요구되는 핵심부품이다. IGCC 시스템용 분진 필터는 450–1200°C, 20–30 기압의 IGCC 시스템 운전 조건 하에서 생성되는 고온의 연료가스 내에 5 μm 크기 이하의 분진이 10 ppm 이하로 유지될 수 있도록 고온 연료 가스 내 분진을 제거할 수 있어야 한다. 또한, 발전 시스템에서 요구되는 장기 신뢰성을 만족하기 위하여 분진 필터는 고온, 부식, 마모, 기계적 응력 환경에서 1년 이상 안정적으로 작동할 수 있도록 우수한 열, 기계적 특성 및 높은 장기 신뢰도가 요구된다.

현재 개발되고 있는 차세대 발전설비인 IGCC 용 고온

*Corresponding author : Tae-Woo Kim

E-mail : twkim@kookmin.ac.kr

Tel : +82-2-910-4678 Fax : +82-2-910-4678

가스 분진 필터로 점토 결합 탄화규소(clay-bonded silicon carbide) 분진 필터가 개발되어 IGCC 발전 시스템에 응용되고 있다. 그러나, 낮은 신뢰성 및 취성 파괴 특성으로 집진 응용 기술의 제한뿐 아니라 사용조건에서 유리질의 열화와 무거운 중량 등으로 인해 사용시간에 따라 분진 여과 능력의 급격한 감소, 균열 발생, 안정적인 운전의 어려움 등이 있는 것으로 조사되었다. 따라서, 화석연료를 사용하는 에너지 산업 전 분야에 걸쳐 환경보호 및 에너지 효율이 증대된 차세대 발전 시스템의 성공적인 개발을 위하여 고온용 가스 필터 개발이 요구되고 있으며, 가격 경쟁력이 높고 우수한 열, 기계적 특성을 갖는 다공질 소재 및 제조공정 개발이 진행되어 왔다.¹⁻³⁾

반응소결 탄화규소는 탄화규소와 잔류 Si으로 구성되어 있으며, 성형체의 미세구조 및 밀도를 제어함으로써 다양한 기계적, 전기적 특성을 갖는 제품을 제조할 수 있다.⁵⁻⁷⁾ 고순도 반응소결 탄화규소는 반도체 공정에 사용되는 반응관, susceptor 및 heater 소재로 개발되어 사용되고 있으며, 최근에는 고순도 다공질 반응소결 탄화규소 제품이 IC 제조에서 사용되는 etching gas용, electrode 및 dispersion board로 사용되고 있다.⁴⁻⁸⁾ 다공질 반응소결 탄화규소 제조 기술은 SiC 및 carbon으로 이루어진 성형체에 용융 Si를 침윤시켜 제조된 반응소결 탄화규소를 1800 °C 이상의 고온에서 잔류 Si 중 일부를 증발시켜 다공질 반응소결 탄화규소를 제조하는 기술, 또는 성형체에 과잉 graphite를 사용하여 미반응 graphite 입자를 산화시켜 제거하여 다공질 반응소결 탄화규소를 제조하는 기술이 알려져 있다.⁹⁻¹¹⁾ 하지만 기존의 다공질 반응소결 탄화규소 제조공정은 다공질 반응소결 탄화규소 내 기공의 미세구조 및 기공 육을 제어하는데 있어 어려움이 있을 뿐만 아니라, 높은 제조 단가로 인하여 고온 분진 filter 지지층으로 실제 응용에 있어서 많은 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 지지층으로써 SiC 및 carbon으로 이루어진 성형체에 용융 Si의 침윤 공정으로 다공질 반응소결 탄화규소를 제조하는 연구를 수행하였다. 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 상온 및 고온 기계적 특성, 기공율 및 기공의 크기를 조사하였다. 또한 고온가스 필터를 제조하는데 요구되는 특성을 만족할 수 있는 여과층 제조에 용융 Si 침윤 방법을 이용한 새로운 공정 기술 개발을 추진하였으며 필터의 여과 속도에 따른 압손과 집진 가능한 분진의 크기를 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구는 지지층과 여과층을 제조하기 위하여 두 가지 방법으로 실험을 진행하였다. 사용된 지지층 원료의 특성은 Table 1에 요약하였다. Table 2는 용융 Si 침윤공

Table 1. Characteristics of Materials Used

Materials	Supplier	Remark	Purity
SiC	Showa denko	180, 250 μm	>99.5%
Phenol resin	Kolong chemical		Carbon contents>60%
Carbon black	LG material		>99%

Table 2. Composition of Slurry for Support Layer & Filter Layer

SiC powder size (μm)	Carbon black/Phenol resin (wt%)
250 (Support layer)	4-5/4-5
10 (Filter layer)	4-20/4
34 (Filter layer)	0-20/4

정에 의한 다공질 탄화규소 지지층과 여과층을 제조하기 위하여 사용된 SiC/carbon black powder/phenol resin 성형체의 조성을 보여준다. 지지층 제조를 위하여 250 μm SiC 분말과 carbon black 분말을 일정 부피 비로 청량하고 중류수에 분산제와 함께 ultra-sonification 방법으로 분산시킨 후 phenol resin을 첨가하여 성형체 제조용 slurry를 제조하였으며, slurry 내 solid loading은 50% 범위로 하였다. SiC/carbon black/phenol resin slurry를 가스필터 제조를 위한 주형에 주입한 후 80 °C에서 24시간 건조하여 성형체를 제조하였다. 건조된 성형체 표면에 존재하는 과잉의 phenol resin 및 carbon source를 grinding하여 제거한 후 건조된 형태 그대로 용융 Si의 침윤 공정에 사용하였다. 용융 Si의 침윤은 1500–1550 °C, 진공 분위기($<10^{-1}$ torr) 하에서 흑연 반응로를 사용하여 이루어졌다. 승온 시 승온 속도는 15 °C/min 속도로 승온하여, 용융 실리콘 침투온도인 1500–1550 °C에서 10–60분 범위에서 유지하였으며, 침윤 공정이 완료된 후 노냉하였다. 용융 Si의 침윤은 SiC/carbon source 성형체에 Si ingot을 위치시켜 이루어졌다. 반응소결 탄화규소 고온 가스 필터의 여과층 제조에 사용된 SiC 입자는 10 μm 및 34 μm 크기를 갖는 SiC 분말이었다. 여과층 제조를 위하여 일정 무게 비로 청량된 10 μm 및 34 μm 크기를 갖는 SiC 분말과 carbon black 분말을 중류수에 분산제와 함께 분산시킨 후 phenol resin을 첨가하여 여과층 코팅용 slurry를 제조하였다. Slurry 내 solid loading은 30% 이내로 하였다. 제조된 slurry는 소결이 완료된 지지층을 사용하여 지지층 위에 여과층을 코팅하였으며, 여과층의 다공구조 형성을 위한 열처리는 용융 Si의 융점이상인 1420–1550 °C 온도 범위이었으며, 열처리 온도에서 열처리 시간은 30 min이었다.

본 연구에서 제조된 고온 가스 필터의 다공질 반응소결 탄화규소의 결정상을 분석하기 위해 Cu target을 사용하여 X-선 회절분석(XRD)을 수행하였다. 제조된 다공질 반응소결 탄화규소 소결체를 용융 Si의 침윤방향에 평행하게 절단한 소결체의 연마 표면을 SEM을 사용하여 미세

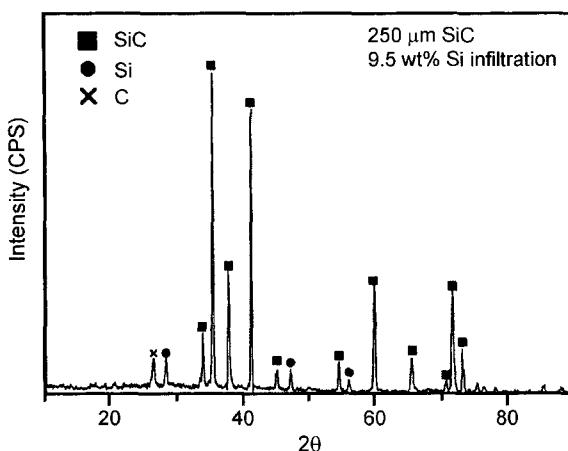


Fig. 1. XRD patterns of porous RBSC support layer fabricated by Si melt infiltration process using preform made by SiC/phenol resin.

구조를 관찰하였다. 기계적 특성을 측정하기 위하여 제조된 가스 필터를 MOR bar 형태로 가공하여 3-P. bending strength 방법으로 상온 및 고온(900°C) 파괴강도를 측정하였다. 사용된 시편의 크기는 $3 \times 4 \times 30\text{ mm}^3$ 이었으며 span 길이는 10 mm, crosshead speed는 0.5 mm/min 이었다. 반응소결 탄화규소 가스필터의 기공 특성은 mercury porosimeter를 사용하여 평균 기공경 및 기공율을 조사하였으며 제조된 고온 가스 필터의 기체 유동 특성은 저온 필터성능 시험 장치를 사용하여 필터의 여과 속도에 따른 압손율을 측정하였으며, 집진 가능한 분진의 크기를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

SiC/carbon black powder/ phenol resin으로 이루어진 성형체를 사용하여 용융 Si 침윤방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 XRD 분석 결과는 Fig. 1에서 보여주는 것과 같다. 용융 Si의 침윤으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소는 α -SiC(6H 및 15R type) 잔류 실리콘 및 graphite로 이루어져 있었다. 반응 소결체에는 반응소결 시 용융 실리콘과 phenol resin의 열분해에 의해 생성되는 pyro-carbon 또는 carbon 사이의 반응으로 생성되는 β -SiC는 대부분 α -SiC로 전이되는 것으로 생각된다. 다공질 반응소결 탄화규소에서 나타나는 graphite 결정 상은 성형체 내 커다란 카본 응집체의 형성으로 용융 Si과의 반응성이 감소되어 카본 미반응상으로 잔류되며, 카본 미반응상은 용융 Si과 카본과의 반응시 SiC 생성열에 의해 graphite 결정 상으로 전이되는 것으로 생각된다.

Fig. 2(a)는 SiC 입자 및 carbon source로 carbon black/ phenol resin으로 이루어진 성형체를 사용하여 용융 Si 침윤방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 미세구조를 보여준다. 다공질 반응소결 탄화규소 내부 기공의

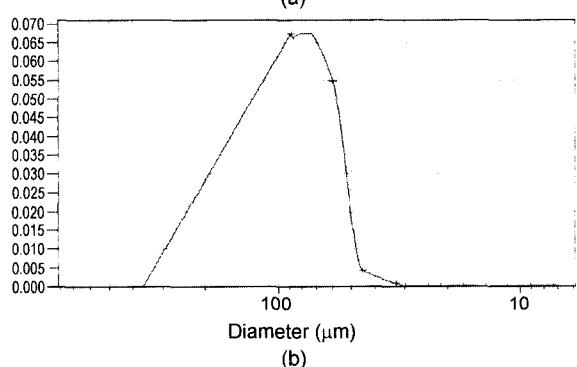
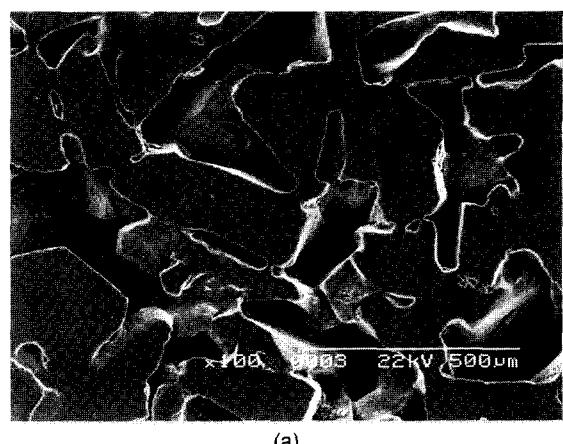


Fig. 2. (a) SEM microstructure and (b) pore size distribution of porous RBSC support layer using SiC 250 μm; amount of residual Si 15.5 wt%.

일부는 bridge 형태의 잔류 Si에 의해 점유되었으나, 다공질 반응소결 탄화규소를 이루는 SiC/Si으로 이루어진 neck 구조는 그대로 유지되었다. 이제까지 알려진 메카니즘과는 다르게 본 연구에서 생각되는 메카니즘은 용융 Si은 SiC 입자로 이루어진 기공을 따라 침윤되지 않고 SiC 입자 표면을 따라 우선적으로 침윤된다. 그리고 용융 Si 공급의 증가로 SiC 입자 표면과 neck을 따라 침윤된 용융 Si이 SiC 입자 표면 및 SiC 입자 사이 기지상의 Si 층의 두께 증가로 다공질 반응소결 탄화규소가 형성된다고 생각된다. 일정량 이상의 용융 Si이 공급되면 기공 내부에서 Si으로 이루어진 bridge의 형성, SiC 입자 표면 및 neck 부위의 Si 층의 두께 증가로 기공이 폐쇄되는 것으로 생각된다. 또한, 용융 Si은 성형체내 SiC 입자로 이루어진 기공을 통하여 capillary force로 침윤되지 않고 SiC 입자 표면을 따라 우선적으로 침윤되기 때문에 10 μm 크기의 SiC 입자로 이루어진 성형체에서도 용융 Si 침윤 공정에 의한 다공질 반응소결 탄화규소를 제조할 수 있는 것으로 생각된다.

Fig. 2(b)는 SiC 입자 및 carbon source로 carbon black/ phenol resin으로 이루어진 성형체를 사용하여 용융 Si 침윤방법으로 제조된 반응소결 탄화규소 다공체 내 기공 분

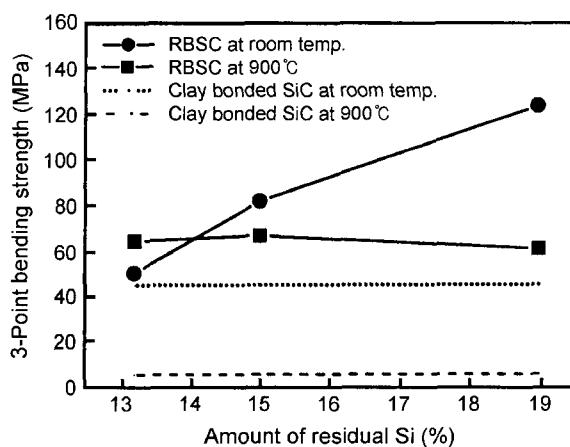


Fig. 3. 3-Point bending strength at room temp. and 900°C of commercial hot gas filter and porous RBSC using SiC 250 μm /carbon black/phenol resin as a function of amount of residual Si.

포를 보여준다. SiC 입자로 이루어진 성형체를 사용한 다공질 반응소결 탄화규소의 기공율은 약 34 vol%이었으며, 주기공 크기는 60–70 μm 정도이었다. 다공질 반응소결 탄화규소 내 작은 크기의 기공 형성은 성형체내 SiC 입자 사이에 응집된 카본 source들에 의해 용융 Si 침윤 시 SiC 입자들로 만들어진 주 기공 내부에서 형성되는 잔류 Si으로 이루어진 bridge에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 3은 SiC/carbon black/phenol resin으로 제조된 SiC/C 성형체를 사용하여 용융 Si 침윤방법으로 반응 소결된 다공질 반응소결 탄화규소의 상온 및 900°C에서 3-P. 파괴강도의 변화를 US filter사 Schumacher type 20 filter와 비교하여 침윤된 Si의 양의 변화에 따라 보여준다. SiC 입자 성형체를 사용하여 제조한 다공질 반응소결 탄화규소의 상온 파괴강도는 잔류 Si의 양이 13 wt%에서 19 wt%로 증가됨에 따라 파괴강도는 50 MPa에서 123 MPa로 증가되었으며, 상용화된 점토 결합 탄화 규소 고온 가스필

터는 약 45 MPa로 측정되었다. 반응소결 탄화규소 다공체의 높은 파괴강도는 성형체내 SiC 입자 사이에 성형체내 카본과 용융 Si 사이에서의 반응으로 높은 강도의 SiC/Si neck 기지상의 형성에 따른 것으로 생각된다. 또한 잔류 Si의 양의 증가에 따른 다공질 RBSC 지지층의 강도 증가는 기지상의 면적 증가에 따른 것으로 생각된다. 900°C에서 3-P. 고온 파괴 강도는 잔류 Si 양의 변화에 따라 큰 변화는 없었으며 60–66 MPa 정도이었다. 상용화되고 있는 점토 결합 고온가스필터의 고온 파괴 강도는 약 6 MPa로 측정되었다. 본 실험 결과로부터 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 다공질 반응 소결 탄화 규소의 최대파괴 강도는 일반적으로 고온 가스 필터 제조에 사용되고 있는 점토 결합 탄화 규소의 파괴 강도와 비교하여 상온에서는 최고 3배, 고온에서는 10배 이상 강도가 증가된 것으로 나타났다.

Fig. 4(a)는 상온 강도 측정 후 파단된 파단면의 SEM 미세구조를 보여준다. RBSC 다공체의 파괴는 SiC 입자 사이의 neck 기지상 뿐만 아니라 SiC 입자가 전단되면서 파괴가 일어나는 것으로 관찰되었다. Fig. 4(b)는 고온 강도 측정 후 파단된 파단면의 SEM 미세구조로써 SiC 및 잔류 Si의 고온 산화에 의해 표면의 산화층 형성이 관찰되었으며, 상온 파괴강도 시험 후 반응소결 다공체의 파단면과 비교하여 전체적으로 미세구조에서 큰 변화는 나타나지 않았다.

Figs. 5 및 6은 SiC 입자를 사용하여 제조된 반응소결 탄화규소 지지체(잔류 Si 양=9 wt%) 표면을 Si 입자가 포함되지 않은 10 μm 및 34 μm 크기를 갖는 SiC/10% carbon black/4.5% phenol resin으로 이루어진 slurry로 코팅하여 1550°C에서 10분간 열처리하여 제조한 고온 가스 필터의 cross section 및 표면의 미세구조를 보여준다. Si 분말이 첨가되지 않은 slurry를 사용하여 코팅된 여과층에서도 carbon source로 첨가된 carbon black이 지지층 내의 잔류 Si를 여과층 내로 활성 침윤되게 하여 여과층 내 SiC 입

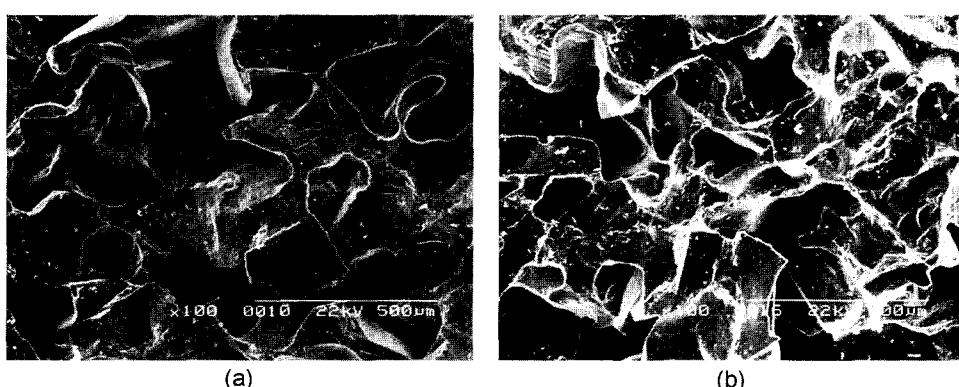


Fig. 4. Microstructure of fracture surface of porous RBSC using SiC 250 μm after bending tests (a) at room temp. and (b) at 900°C; amount of residual Si 15 wt%.

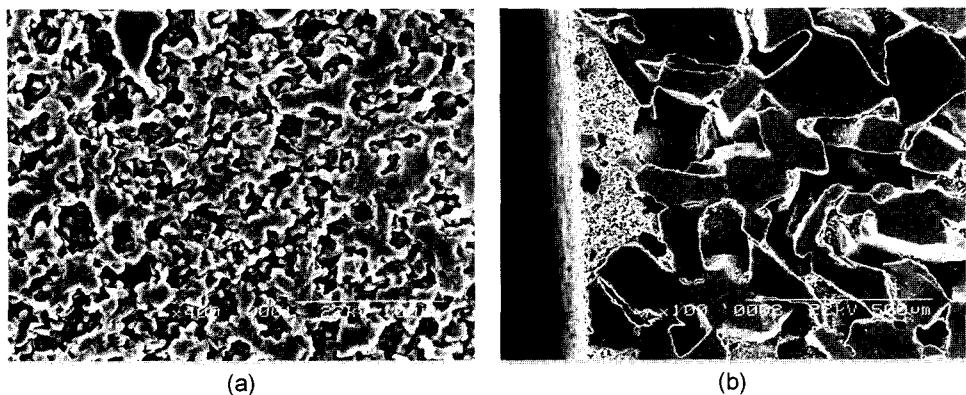


Fig. 5. SEM microstructure of (a) filter layer of RBSC hot gas filter fabricated using SiC (10 μm)/phenol resin/carbon black 10 wt% slurry and (b) RBSC support with 15 wt% residual Si.

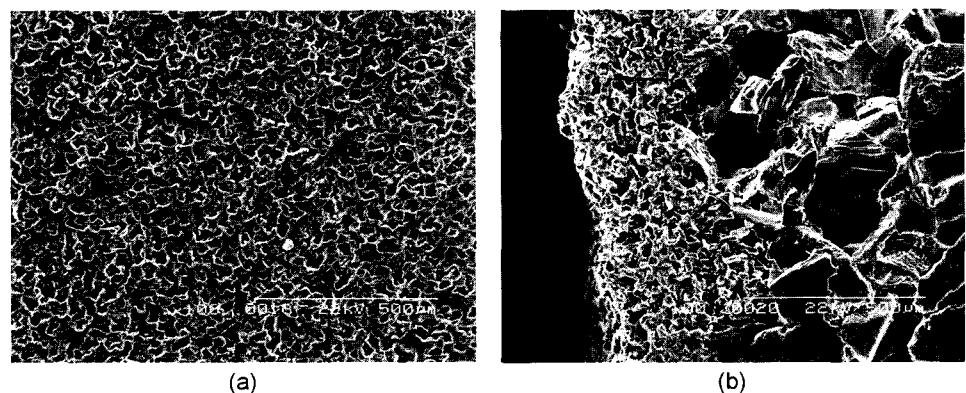


Fig. 6. SEM microstructure of (a) filter layer of RBSC hot gas filter fabricated using SiC (34 μm)/phenol resin/carbon black 10 wt% slurry and (b) RBSC support with 15 wt% residual Si.

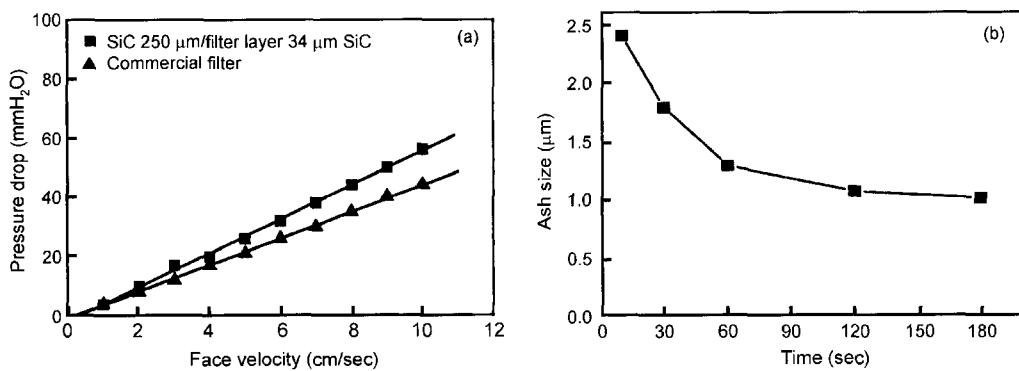


Fig. 7. (a) Pressure drop vs face velocity of SiC fiber reinforced RBSC and commercial available clay bonded SiC hot gas filter and (b) change of ash size as a function of filtration time.

자 사이에 SiC/Si 기지상 형성을 가능하게 하였다. 동일 양의 carbon source를 사용하였을 때, 34 μm 크기를 갖는 SiC 입자로 구성된 여과층에서 SiC 입자 사이에 형성된 기지상의 두께는 10 μm 크기를 갖는 SiC 입자로 구성된 여과층에서 SiC 입자 사이에 형성된 기지상의 두께보다 증가하였다.

Fig. 7(a)는 본 연구에서 제조한 가스 필터를 사용하여

상온 필터 성능 장치를 이용하여 측정된 face velocity 변화에 따른 압손의 관계를 보여주며, face velocity가 증가될 수록 지지층 및 여과층 제조에 250 μm 및 34 μm 크기를 갖는 SiC 입자로 각각 지지층 및 여과층을 제조한 가스 필터의 기체 유동 특성은 US filter사 Schumacher type 20 filter의 기체 유동 특성과 비슷하게 나타났다. 고온 가스 필터에서 기체 유동 특성은 고온 가스 필터를 구

성하는 지지층 및 여과층의 기공 크기에 따라 결정되기 때문에 지지층 및 여과층을 구성하는 기공크기를 조절함으로써 시스템에서 요구하는 가스 필터의 기체 유동 특성을 만족시킬 수 있을 것으로 생각된다. 또한, Fig. 7(b)는 여과속도 15 cm/sec 속도로 분진을 주입하기 시작한 후 4분 내에 누출 분진의 크기가 1 μm 크기 이하로 감소된 것을 보여준다.

4. 결 론

IGCC 발전 시스템에서 사용되는 고온 가스 필터 개발을 위하여 용융 Si 침윤공정 방법을 사용한 고강도 반응 소결 탄화규소 고온 가스 필터 제조공정이 개발되었다. 용융 Si 침윤방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 기계적 특성 및 기공 특성은 성형체내 SiC 입자 표면 및 SiC 입자 사이의 카본 source의 양, 사용한 SiC 입자 크기 및 성형체에 침윤되는 Si의 양에 따라 직접적으로 영향을 받는 것으로 나타났다. 용융 Si 침윤 반응으로 제조된 반응소결 탄화규소의 상온 및 고온 파괴강도는 성형체에 사용된 SiC 입자 크기 및 잔류 Si 양에 따라 다르게 나타나지만 고온 가스 지지체로 사용될 수 있는 기공 구조를 갖는 반응소결 탄화규소 다공체의 상온 및 고온 파괴강도는 약 50~123, 약 60~66 MPa이었다. SiC 입자를 사용하여 제조된 반응소결 탄화규소 다공체의 평균 기공 크기 및 기공율의 범위는 각각 60~70 μm 및 약 34 vol% 정도이었다. 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 반응 소결 탄화 규소 다공체에서는 SiC 입자 사이에 SiC/Si로 이루어진 기지 상이 형성되어 고온 파괴 강도가 점토 결합 탄화 규소 다공체 보다 우수하였다. 소결된 지지층 위에 Si 분말이 침가되지 않은 slurry를 사용하여 코팅된 여과 층에서도 잔류 Si를 여과층 내로 활성 침윤되게 하여 SiC/

Si 기지상 형성을 형성하였다. 여과층에 사용된 SiC 입자의 크기가 10 μm에서 34 μm로 증가됨에 따라 SiC 입자 사이에 형성된 기지상의 두께가 증가하였다. Face velocity 변화에 따른 압손의 관계는 US filter사 Schumacher type 20 filter의 기체 유동 특성과 비슷하게 나타났으며, 분진 여과 측정 시 4분 내에 누출 분진의 크기가 1 μm 크기 이하로 감소되었다.

REFERENCES

1. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-bonded Silicon Carbide," *Special Ceram.*, 207-19, Heywood, London, (1960).
2. C. B. Lim, "Microstructure Control of Reaction Sintered Silicon Carbide," Ph.D. Thesis, Tokyo Inst. of Tech., September, 28-31, 1989.
3. J. N. Ness and T. F. Page, "Microstructural Characterization of Reaction-bonded Silicon Carbide," *J. Mater. Sci.*, **21** 1377-97 (1986).
4. C. W. Forrest, P. Kennedy, and J. V. Shennan, "The Fabrication and Properties of Self-bonded Silicon Carbide Bodies," *Special Ceram.*, **5** 99-127, British Ceram., Res. Asso., U.K. (1972).
5. J. Hoffman, "Tidd PFBC Hot Gas Operating Experience," Proceedings of the Advanced Coal-fired Power System '95 Review Meeting Vol. II," 519-21 (1995).
6. M. Alvin, "Durability of Ceramic Filters," *ibid*, **545** 545-47 (1995).
7. T. Brown, "Comprehensive Assessment of Toxic Emissions From Coal-fired Power Plants," *ibid*, **591** 591-94 (1995).
8. H. Osada, A. Kani, *et al.*, "Bending Strength and Electrical Resistivity of Porous Si-SiC Ceramics," *Ceram. Transaction*, **31** 243-47 (1993).
9. U.S. patent US4532091.
10. U.S. patent US4564496.
11. U.S. patent US4710428.