

MgO-C れんがの気相酸化挙動

Oxidation behavior in the gaseous phase of MgO-C brick

宮内隆輝*, 塩濱満晴**, 清水公一***, 後藤 潔****

Ryuki MIYAUCHI *, Michiharu SHIOHAMA **, Koichi SHIMIZU *** and Kiyoshi GOTO ****

要 旨

MgO-C れんがの酸化挙動は、これまで含有するカーボンの損耗が大きくなる気相酸化のみに注目して調査されてきた。ここでは、実炉の条件に近い、連続的な温度変化の下で酸化挙動を調べるため、MgO-C れんがを常温から 1500 °C まで大気雰囲気中で昇温した際の発生ガスを連続的に検出、分析する装置を考案した。その装置を用い、発生ガス中の CO₂ 濃度を連続的に測定することにより、MgO-C れんがの 1500 °C までの酸化挙動を温度に対する曲線として表すことができた。さらに、代表的な酸化防止剤として、金属 Al、金属 Si、SiC、そして B₄C をそれぞれ添加した MgO-C れんがの同様な測定により、各酸化防止剤の効果発現温度域を確かめることができた。

Abstract

The oxidation behavior of MgO-C bricks has been conventionally investigated with focussing only to gaseous phase oxidation, in which the tremendous worn out of contained carbon occurs. The oxidation behavior is examined here in the broad temperature range under continuous temperature change, which is close to the condition of actual operation in steel making. An apparatus to detect and analyze the produced gases continuously when the MgO-C brick is heated up to 1500 °C in the air from room temperature was devised. The oxidation behavior of the MgO-C bricks up to 1500 °C can be monitored by a temperature profile with variation of the CO₂ content in the exhaust gases using the devised apparatus. In addition, temperature ranges where added antioxidants such as metallic Al, metallic Si, SiC, and B₄C, to the MgO-C brick exhibit the effectiveness were demonstrated by conducting the same monitoring works for the MgO-C bricks containing these antioxidants.

1 緒言

MgO-C れんがは、優れた耐食性、耐スポーリング性を有するため、鉄鋼精錬に用いられる転炉、電気炉、二次精錬炉等の内張り材として幅広く使用されている。しかし、大気雰囲気下では、MgO-C れんが中のカーボンは容易に酸化され、スラグによって容易に侵食される。そのため、MgO-C れんがには、酸化抑制を目的として、酸化防止剤と呼ばれる各種の金属や炭化物が添加される。MgO-C れんがにおけるカーボンの酸化挙動の調査は重要であり、酸化防止剤を添加した MgO-C れんがの酸化挙動は、これまで特定の温

1 Introduction

MgO-C brick is widely used as lining materials for steel refining facilities such as converters, electric furnaces, secondary refining vessels, etc. due to its excellent resistances for both corrosion and spalling. However, in air atmosphere, carbon in the MgO-C brick is easily oxidized and the oxidized area is eroded easily by the slag produced by the reactions. Therefore, metals or carbide compounds called antioxidant are added to the MgO-C brick for suppressing oxidation. Because oxidation behavior of carbon in the MgO-C brick is crucial, the oxidation of MgO-C brick containing antioxidants has been checked by the thickness of decarburized layer and the weight loss

* 技術研究所 製品プロセス研究センター Product R&D Center, Technical Research Institute
 ** 窯炉製造事業部 瀬戸内工場 マネージャー Manager, Setouchi Plant, Furnace Refractories Division
 *** 技術研究所 製品プロセス研究センター センター長 Center Manager, Product R&D Center, Technical Research Institute
 **** フェロー 技術研究所 所長 Fellow, General Manager, Technical Research Institute

度で酸化焼成した際の脱炭層厚みや焼成前後の重量減少によって評価されてきた¹⁾。しかし、実炉において MgO-C れんがは連続的な温度変化にさらされており、そのような環境下で酸化挙動を評価することが必要と考えられる。

そこで、常温から 1500 °C までの連続的な温度変化の下、大気雰囲気中で昇温した際の MgO-C れんがから発生する排気ガスを連続的に検出、分析することにより、その酸化挙動を評価する方法を考案し、実測した。さらに、考案した方法を用いて、MgO-C れんがに従来より一般的に添加される酸化防止剤である、金属 Al、金属 Si、SiC、そして B₄C を添加したそれぞれのれんがの酸化挙動を併せて調査した。

2 実験方法

用いた各種の MgO-C れんがは以下の手順で作製した。それぞれのれんがサンプルは主原料の電融マグネシアに、鱗片状黒鉛を加えたベース材料を A、それに酸化防止剤としての金属 Al を加えたものを B、金属 Si を加えたものを C、SiC を加えたものを D、そして B₄C を加えたものを E とそれぞれ表 1 に示すように名付けた。フェノール樹脂と

before and after oxidation at a certain temperature¹⁾. However, the MgO-C brick are exposed to successive temperature change in actual operation, and it is considered to be required to investigate the oxidizing behavior in such environment.

Therefore, an investigation method of oxidizing behavior of the MgO-C brick, which analyze the exhaust gas formed when the MgO-C brick is heated up in the air under the continual temperature change from room temperature to 1500 °C is devised. Furthermore, using the devised method, the oxidizing behavior of the bricks with added metallic Al, metallic Si, SiC, and B₄C, which are antioxidants commonly added to the MgO-C brick conventionally, was also investigated.

2 Experimental methods

The various MgO-C bricks used were prepared as follows. The brick samples were named as shown in **Table 1**, in which sample A was the base material composed of fused magnesia as the main raw material added with flaky graphite, sample B to E were added metallic Al, metallic Si, SiC, and B₄C, respectively. Mixtures of them were kneaded after adding phenolic resin and hexamine, they were formed into a shape of 230×100×100 mm by hydraulic press. After pressing,

Table 1 Composition and bulk specific gravity after 250 °C curing of test bricks

	Sample	A	B	C	D	E
	MgO	86	83	83	83	83
	C	14	14	14	14	14
Composition /mass%	Al	0	3	0	0	0
	Si	0	0	3	0	0
	SiC	0	0	0	3	0
	B ₄ C	0	0	0	0	3
	Bulk specific gravity /-	3.08	3.07	3.05	3.08	3.04

ヘキサミンを加えて混練した後、オイルプレスにより $230 \times 100 \times 100$ mm の形状に成形した。成形後 250 °C に加熱し、フェノール樹脂を硬化させた。各サンプルの原料組成と硬化後かさ比重を表 1 に併せて示している。

酸化試験に用いるサンプルは、硬化後の成形体から $\phi 50 \times 80$ mm の形状に切り出し、中心部に $\phi 14$ mm の貫通孔を開けた。この時、サンプル長手方向がレンガ成形時の加圧方向となるように切り出した。図 1 に酸化試験を行った実験装置の模式図 (a) と切り出したサンプルの外観 (b) を示す。サンプルは MgO るつぼに入れた状態で、図に示すような筒状電気炉内に挿入した。この MgO るつぼの底部にはサンプルと同様に $\phi 14$ mm の穴を開けており、その穴を通してサンプル貫通孔へ空気を流速 $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ で流入させた。酸化試験は、 300 °C $\cdot \text{h}^{-1}$ の昇温速度で 1500 °C まで加熱後、同温度で 30 min 保持することにより行った。この間発生する排気ガスをガス分析計へと導き、 O_2 、 CO_2 、そして CO の各ガス成分濃度を連続的に測定した。

サンプル A については、 1000 °C で 10 h の還元焼成を行った後に同様の酸化試験を実施した。還元焼成は、SiC 製のさや内にてサンプルを黒鉛詰めた後に、電気炉で加熱することで行った。また、

they were heated to 250 °C for curing the phenolic resin. The raw material composition and bulk specific gravity after curing of each sample are also shown in Table 1.

The sample used for the oxidation test was cut out from the pressed brick after curing into a cylindrical geometry of $\phi 50 \times 80$ mm with a through hole of $\phi 14$ mm in the central portion of the cylinder. The longitudinal direction of the sample was cut out so as to be a brick pressing direction. The schematic image of experimental set-up to oxidation test and the appearance of specimen were shown in Fig.1 (a) and (b), respectively. The specimen was placed in a MgO crucible with the $\phi 14$ mm through hole at the bottom for blowing air at rate of $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, and finally inserted into a tubular electric furnace shown in (a). Oxidation test was conducted under the condition of heating up to 1500 °C with the rate of 300 °C $\cdot \text{h}^{-1}$, and then holding 30 min at the temperature. Exhaust gas produced during oxidation test was introduced to a gas analyzer, and O_2 , CO_2 and CO gas concentrations were continuously measured, respectively.

Oxidation test was also performed for sample A with reduction firing at 1000 °C for 10 h. Reduction firing was carried out by using electric furnace in which the sample was embedded in the sheath made of silicon carbide with the graphite powder. All the samples after the oxidation test were investigated by

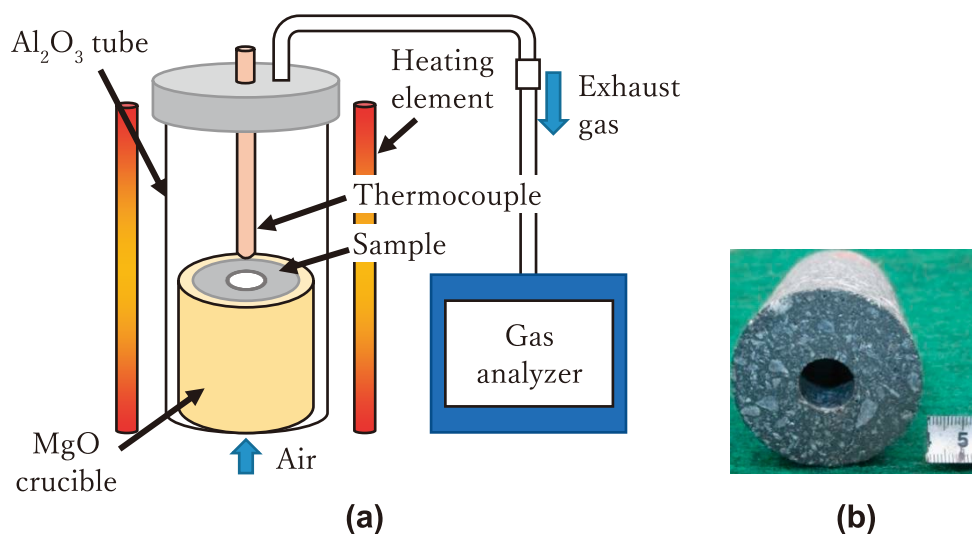
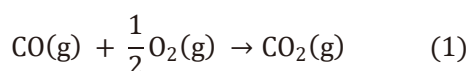


Fig. 1 Schematic image of experimental set-up (a) and appearance of specimen (b) for exhaust gas analysis.

酸化試験後のサンプルは光学顕微鏡による組織観察に供した。

3 結果と考察

酸化防止剤を加えていないサンプル A を酸化試験した際に発生する排ガス濃度を 400 °C～1500 °C 間の昇温その後 1500 °C での 30 min の保持の間に連続的に測定した結果を図 2 に示す。全体的傾向として温度の上昇に伴って O₂ 濃度が低下し、CO₂ 濃度が上昇している。れんが中のカーボンが酸化される温度域では、CO が発生していると考えられているが²⁾、本実験では CO は約 500 °C～700 °C の間でわずかに検出されたのみであった。排ガスを調査した先行文献³⁾でも同様に CO₂ の発生が確認されており、炉内の酸素分圧が高いため、カーボンの酸化により発生した CO が (1) 式により酸化されて CO₂ となっていると報告されている。

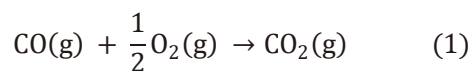


従って、カーボンの酸化により CO₂ が発生すると考えられるため、以降は CO₂ 濃度の温度による変化によって MgO-C れんがの酸化挙動を表すこととする。

an optical microscopy.

3 Results and Discussion

Figure 2 shows the results of continuous measuring of the exhaust gas concentration produced when sample A, a base material without antioxidant added, was heated in the air during the temperature increase from 400 °C to 1500 °C and then 30 min keeping at 1500 °C. As a general trend, the O₂ level decreases, whereas the CO₂ level increases with the elevation of temperature. In the temperature range in which carbon in brick is oxidized, CO is considered to be produced²⁾, but CO was just a small amount detected at the range of about 500 °C to 700 °C. Likewise, previous literature³⁾ investigating the exhaust gas has also confirmed the formation of CO₂, and it has reported that CO formed by oxidation of carbon is further oxidized to CO₂ by the reaction equation expressed by (1) because the partial pressure of O₂ in the furnace is high.



Therefore, since it is considered that CO₂ is produced by the oxidation of carbon, the oxidation behavior of MgO-C brick is monitored with continuous measurements of CO₂ concentration thereafter.

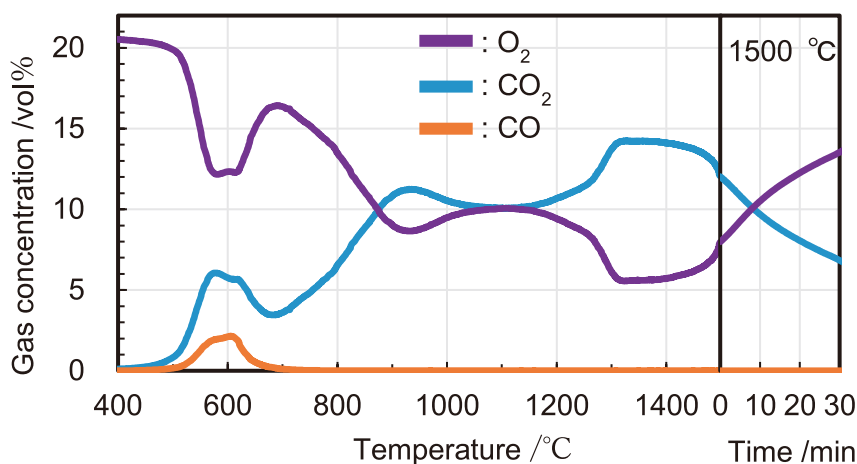


Fig. 2 Variation of detected gas concentration during heating up to 1500 °C and holding at the temperature for 30 min in the sample A (base composition).

図2において、CO₂濃度は温度の上昇とともに単調に増加することなく、約600、900、そして1300℃に3つのピークを示しながら増加と減少を繰り返して段階的に高くなり、1300℃以上では低下しながら1500℃に到達している。このうち、約600℃のピークはフェノール樹脂の炭化反応が進行する温度域であり、炭化反応に伴ってCOやCO₂が発生する⁴⁾といわれている。このことを確認するために、サンプルAをあらかじめ1000℃で還元焼成した後に同様な酸化試験に供し排ガスを分析したところ、図3に示すように、図2で見られた約600℃でのCO₂のピークは出現せず、COのピークは小さくなった。これは、1000℃での加熱により、フェノール樹脂の炭化反応はすでに起こったことを意味しており、逆に、図2で示されたピークがフェノール樹脂の炭化反応によるものであることを裏づけている。しかし、図3において温度約700℃以上でCO₂濃度が1000℃還元焼成後のサンプルにおいて高くなっている理由は現在のところ不明である。

In Fig. 2, CO₂ concentration is not constantly increased with the elevation of the temperature, but gradually increases while showing three peaks at approximately 600, 900, and 1300 °C, respectively, with repeating increase and decrease, then decreases at the temperature range of 1300 °C to 1500 °C. Among them, the peak at about 600 °C is included in the range where the carbonization reaction of the phenolic resin proceeds, and formations of CO and CO₂ has been reported along with the carbonization reaction⁴⁾. To confirm this, the exhaust gas produced when sample A, after reduction firing at 1000 °C, is heated in the same way is analyzed. As shown in Fig. 3, the peak of CO₂ at about 600 °C observed in Fig. 2 does not appear, and the peak of CO became small. This means that the carbonization reaction of the phenolic resin has already occurred by heating at 1000 °C, and conversely, it means that the peak shown in Fig. 2 was formed due to the carbonization reaction of the phenolic resin. However, in Fig. 3, the reason why CO₂ concentration at temperatures exceeding 700 °C in the sample A after 1000 °C reduction firing become higher than that without 1000 °C reduction firing is not known at present.

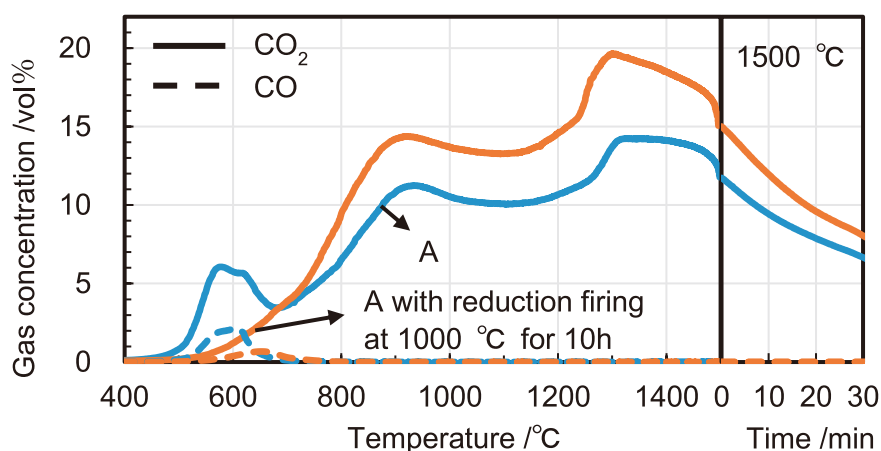


Fig. 3 Variation of detected CO₂ and CO concentration during heating up to 1500 °C and holding at the temperature for 30 min in the sample A and that with reduction firing at 1000 °C for 10 h.

次に約 900 °C 及び 1300 °C での CO₂ 濃度におけるピーク出現の要因を考察する。まず約 900 °C のピークは黒鉛の酸化開始温度(約 700 °C)⁵⁾に近く、黒鉛の酸化初期にあたる約 700 °C ~ 900 °C 間の黒鉛の酸化反応速度が 900 °C 以上の温度で一旦低下することによりピークが生じたと思われる。次に、約 1300 °C でのピークは、それより低い温度域における酸化反応が O₂ の拡散律速^{3, 6)}であることから温度上昇に伴う O₂ の拡散係数の増大の影響が大きく、温度とともに CO₂ 濃度は上昇する。一方、1300 °C 以上の温度では脱炭層厚み増大により、反応界面までの O₂ 拡散距離が長くなりその供給能が低下するので、徐々に CO₂ 濃度が低下傾向となることによりピークが生じたと考えられる。

次に酸化防止剤として、金属 Al、金属 Si、SiC、そして B₄C をそれぞれ含むサンプル B、C、D、および E に対して酸化試験を行った。試験後の各試サンプル切断面を図 4 に示した。酸化試験前後の重量減少率と図 4 に示す切断面から測定した脱炭層の厚みの割合をそれぞれのサンプルについて図 5 に示している。この図から、酸化防止剤を添加したサンプル B ~ E で脱炭層厚みが減少し、重量減少量も小さくなっていることが分かり、各酸化防止剤の効果を確認できる。

The possible factors for arising the peaks of CO₂ levels at about 900 °C and 1300 °C are considered. The peak at about 900 °C is close to the temperature where the oxidation of graphite initiates (about 700 °C)⁵⁾, and it seems that the peak is arised by lowering the oxidation rate of graphite above 900 °C compared to that in the range of about 700 °C to 900 °C which corresponds to the oxidation initiation stage of the graphite. Next, the peak at about 1300 °C is largely affected by the increase in the diffusion coefficient of O₂ with the elevation of temperature because oxidation reaction of carbon in the lower temperature range is the diffusion-controlled^{3, 6)} of O₂, and CO₂ concentration increases with the temperature. On the other hand, at the temperatures of 1300 °C or higher, since O₂ supplying ability decreases by extending its diffusion distance to reaction interface as thickening of the decarburized layer, the peak arises by decreasing CO₂ concentration gradually.

Next, the oxidation test was performed on the samples B, C, D, and E containing the metallic Al, metallic Si, SiC, and B₄C as antioxidant, respectively. The cross section of each sample after the test is shown in Fig. 4. The weight loss ratio before and after the oxidation test and the thickness the ratio of the decarburized layer measured from the cross section shown in Fig.4 is shown in Fig.5 for each sample. From the figure, the effect of each antioxidant can be confirmed in samples B to E to which an antioxidant is added as reduction of the decarburization layer, and the amount of weight loss ratio.

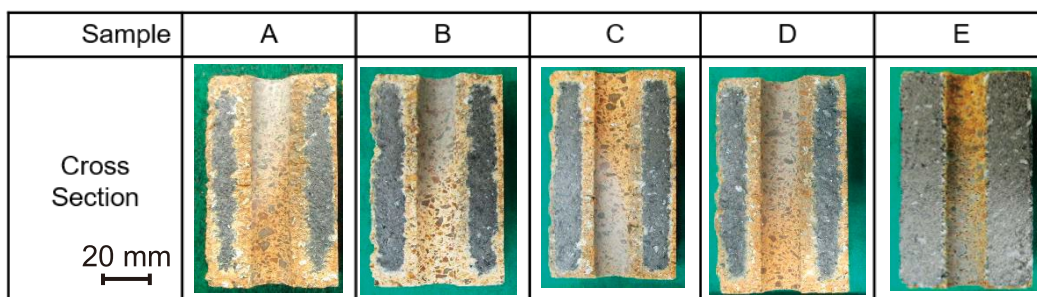


Fig. 4 Appearance of cross section of specimen after oxidation test for each sample.

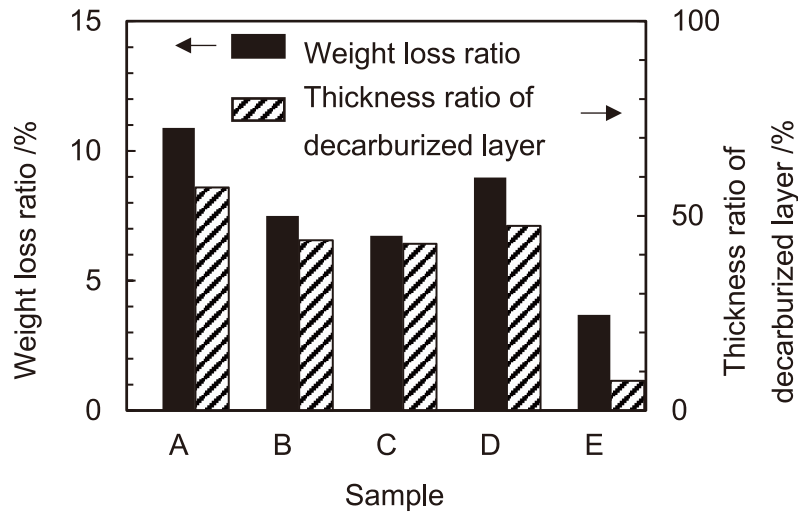


Fig. 5 Weight loss percentage and thickness ratio of the decarburized layer measured for each sample in specimen cross section shown in Fig. 4.

各サンプルの酸化試験時の排気ガス中のCO₂濃度を図2および3で示したものと同様な温度条件で連続的に測定した結果を図6に示す。表2に示すように、1150℃以上、700℃以下および1200℃以上、そして700℃～1000℃でそれぞれサンプルC、D、Eが、1300℃以上ではサンプルB～EのいずれもサンプルAよりも低いCO₂濃度を示しており、それぞれの各温度域での酸化防止効果を的確に示している。そして、金属Alと金属Siは約1100℃、SiCは1300℃、そしてB₄Cは

CO₂ concentration in the exhausted gases during the oxidation test was measured continuously in the same temperature range on those of the Figs. 2 and 3 is shown in Fig. 6. As shown in Table 2, the samples C, D, and E exhibit a lower CO₂ concentration than sample A in the ranges of about 1150℃ or higher, about 700℃ or lower and 1200℃ or higher, and about 700℃ to 1030℃, respectively, at temperatures above 1300℃, samples B-E exhibit a lower CO₂ concentration than sample A, with demonstrating their antioxidants effective

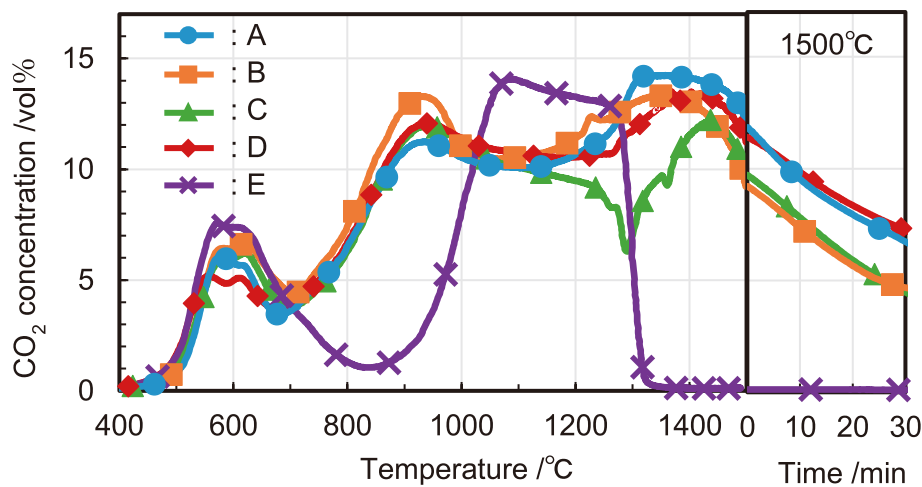


Fig. 6 Variations of detected CO₂ concentration during heating up to 1500℃ and holding at the temperature for 30 min in the test samples A to E, respectively.

Table 2 Effective temperature ranges for each antioxidant applied to the MgO-C bricks

Antioxidant	Temperature range
Metallic Al (B)	> 1300 °C
Metallic Si (C)	> 1150 °C
SiC (D)	550 °C~700 °C, > 1200 °C
B ₄ C (E)	700 °C~1000 °C, > 1300 °C

600 °Cの各温度において酸化防止効果を示すと述べた過去の諸報告^{7, 8, 9)}ともほぼ一致した結果である。ただし、700 °C以下の温度域でSiCが酸化防止効果を発揮するとした報告は過去に無く、当該温度域でサンプルDのCO₂濃度がサンプルAより低くなった今回の結果は、サンプルのばらつきによるものか否か継続して確認中である。

排気ガス中のCO₂濃度とカーボン酸化量の関係を調べるために、CO₂ガス発生量と脱炭層厚さの割合の関係を確かめる。この時、CO₂ガス発生量は(2)式により求める。

$$M_{CO_2} = \frac{r}{60} \sum_{t_0}^{t_f} C_{CO_2}(t) \cdot \Delta t \quad (2)$$

ここで、 M_{CO_2} は酸化試験時の累積のCO₂発生量(L)、 $C_{CO_2}(t)$ はある時間 t におけるCO₂濃度(vol%)、 r は時間あたりの空気流量(5 L·min⁻¹)、 t_0 は試験開始時間(s)、 t_f は試験終了時間(s)、 t は試験時間(s)を表す。以上より求めたCO₂発生量と脱炭層の厚さ割合の関係を図7に示す。図7から、CO₂発生量と脱炭層の厚さ割合は良好な相関を示しており、酸化試験時の排気ガス中のCO₂濃度を測定することで、酸化防止剤を含むMgO-Cレンガの酸化挙動を調査可能であることが確認できた。

temperature ranges. The results agree well to the previous reports^{7, 8, 9)} on the metallic Al and metallic Si exhibit antioxidant efficacy at approximately 1100 °C, SiC at 1300 °C, and B₄C at above 600 °C. The effectiveness of antioxidant SiC at temperatures from about 550 °C to 700 °C (Table 2), however, has never been reported so far. Further confirmation of the validity of the result obtained in the present work must be carried out.

To correlate the CO₂ concentration in the exhausted gas with the oxidized ratio of carbon, the produced CO₂ amount was plotted against the thickness ratio of decarburized layer as shown in Fig. 7. CO₂ amount calculated by the following equation (2).

$$M_{CO_2} = \frac{r}{60} \sum_{t_0}^{t_f} C_{CO_2}(t) \cdot \Delta t \quad (2)$$

where, M_{CO_2} is the cumulative amount of CO₂ produced during oxidation test (L), $C_{CO_2}(t)$ is CO₂ concentration at the time t (vol%), r is the air flow rate (5 L·min⁻¹), t_0 is the test start time (s), t_f is the time test terminated (s), t is the test time (s), respectively. Since as shown in Fig. 7, the CO₂ amount correlates well with the thickness ratio of the decarburized layer, it is confirmed that the oxidation behavior of the MgO-C brick containing antioxidants could be investigated by measuring the CO₂ concentration in the exhaust gases continuously during the oxidation test.

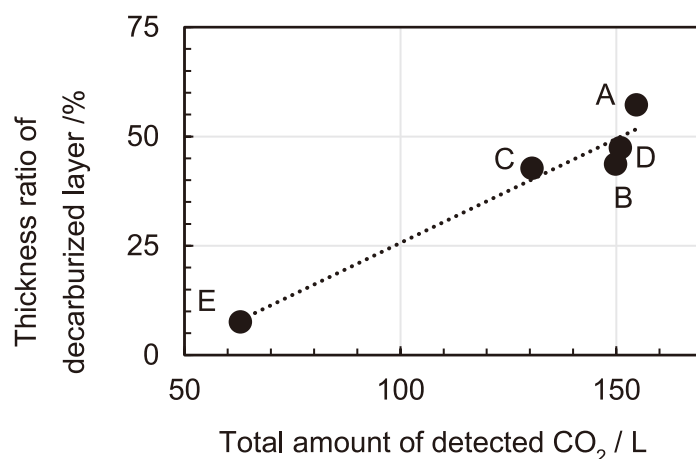


Fig. 7 Correlation of thickness ratio of decarburized layer with total amount of detected CO₂ during oxidation test for each sample.

4 結言

実炉の条件に近い、連続的な温度変化の下で MgO-C れんがの酸化挙動を調査するために、MgO-C れんがを酸化焼成する際の排気ガス中の CO₂ 濃度を連続的に測定した。れんが中のカーボンの酸化により CO₂ が生成するため、低温から高温に到るまでの CO₂ 濃度の変化を連続的に測定することによって MgO-C れんがの酸化挙動を明らかにすることができた。さらに、代表的な酸化防止剤である、金属 Al、金属 Si、SiC、そして B₄C をそれぞれベース組成の MgO-C れんがに添加した際の酸化挙動の調査によって、それぞれの酸化防止効果を確認することができた。酸化試験における CO₂ 発生量は、脱炭層の厚さ割合と良好な相関を示しており、酸化防止剤を含む MgO-C れんがの酸化挙動の調査の方法として、CO₂ 濃度の連続測定が有効な方法であることを示した。本方法を用いることにより、実炉での操業条件により適合した MgO-C れんがの開発を可能とするものである。

4 Conclusion

In order to investigate the oxidation behavior of MgO-C brick under the successive temperature changes, which is close to that of an actual operation of steel making process, CO₂ concentration in the exhaust gases from the MgO-C brick during oxidation test on the temperature range up to 1500 °C was measured continuously. Since CO₂ is produced by oxidation of carbon in the MgO-C brick, it was possible to monitor the oxidation behavior of the brick by measuring the CO₂ concentration continuously from low to high temperatures. Furthermore, it was also possible to confirm the antioxidant efficacy by comparing the oxidation behavior of the MgO-C brick (base composition without containing the antioxidant) to those of the bricks containing each of the typical antioxidants, such as metallic Al, metallic Si, SiC, and B₄C. Since the produced CO₂ amount in the oxidation test correlated well with the thickness ratio of the decarburized layers, it was clarified that the continuous measurement of the CO₂ concentration during the oxidation test is a superior method to the conventional one for monitoring the oxidation behavior of the MgO-C bricks containing antioxidants. The method developed makes possible to improve the MgO-C brick much suitable to the conditions of the actual operation.

文 献

- 1) 市川健治, 西尾英昭, 星山泰宏: 耐火物, **45** [3] 128-135 (1993).
- 2) 山口明良: 耐火物, **35** [7] 365-370 (1983).
- 3) X. Li, M. Rigaud and S. Palco: Journal of the American Ceramic Society, **78** [4] 965-971 (1995).
- 4) 岡山セラミックス技術振興財団編: 炭素含有耐火物-原料から用途・課題まで-初版第1版, 岡山セラミックス技術振興財団, (2006) p.83-84.
- 5) 石川 誠, 南里隼人, 若松 盈, 渡部公士, 竹内信行, 石田信伍: 耐火物, **46** [1] 22-28 (1994).
- 6) 砂山寛之, 河原正泰: 耐火物, **54** [9] 458-463 (2002).
- 7) K. Watanabe, K. Yabuta, H. Okamoto and H. Yamamoto: Proceedings of UNITECR 1995, (1995) pp.100-107.
- 8) A. S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen and S. Aydin: Ceramics International, **34** [2] 323-330 (2008).
- 9) 竹内和彦, 吉田章二, 坪井 聡: 耐火物, **55** [3] 128-131 (2003).

References

- 1) K. Ichikawa, H. Nishio and Y. Hoshiyama: Taikabutsu, **45** [3] 128-135 (1993).
- 2) A. Yamaguchi: Taikabutsu, **35** [7] 365-370 (1983).
- 3) X. Li, M. Rigaud and S. Palco: Journal of the American Ceramic Society, **78** [4] 965-971 (1995).
- 4) Okayama Ceramics Research Foundation: TANSO GANYU TAIKABUTSU –GENRYOU KARA YOUTO KADAI MADE-(Carbon-Containing Refractories-From Raw Materials to Applications and Challenges-) First Edition, Okayama Ceramics Research Foundation, (2006) p.83-84.
- 5) M. Ishikawa, H. Nanri, M. Wakamatsu, K. Watanabe, N. Takeuchi and S. Ishida: Taikabutsu, **46** [1] 22-28 (1994).
- 6) H. Sunayama and M. Kawahara: Taikabutsu, **54** [9] 458-463 (2002).
- 7) K. Watanabe, K. Yabuta, H. Okamoto and H. Yamamoto: Proceedings of UNITECR 1995, (1995) pp.100-107.
- 8) A. S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen and S. Aydin: Ceramics International, **34** [2] 323-330 (2008).
- 9) K. Takeuchi, S. Yoshida and S. Tsuboi: Taikabutsu, **55** [3] 128-131 (2003).