

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

不焼成マグネシア・クロム質れんが (SINTEX-3)

Development of Unburnt Magnesia-chrome Brick “SINTEX-3”

宮 本 大 輔
Daisuke MIYAMOTO

石 原 英 治
Eiji ISHIHARA



製品紹介/PRODUCT

不焼成マグネシア・クロム質れんが (SINTEX-3)

Development of Unburnt Magnesia-chrome Brick "SINTEX-3"

宮 本 大 輔^{*1}
Daisuke MIYAMOTO

石 原 英 治^{*2}
Eiji ISHIHARA

要 旨

「カーボンニュートラル」の実現に向け、当社は、事業活動で消費される燃料の燃焼や電力の使用に伴うCO₂ガスの排出量を2030年までに50%削減(2013年度比)することに挑戦する。鉄鋼や各種窯炉向け塩基性耐火物の代表であるマグネシアクロム質れんがはそのおよそ90%が製造工程で高温焼成される、いわゆる、焼成れんがである。これに対し、不焼成マグクロれんが「SINTEX」は、元来、不焼成品であることから、製造工程での燃料使用量が焼成品と比較して約1/9と少なく、直接的に環境負荷低減のメリットが得られる。この「SINTEX」は、古くは平炉の吊り天井や、非鉄製錬炉の内張材としての使用実績はあるが、現在では、その製造量は多くはない。そこで、その適用範囲の拡大を目的とし、新商品、「SINTEX-3」を開発した。マグクロれんがが使用されるRH下部槽での使用環境を想定し、ラボ評価を行ったところ、現行のダイレクトボンド品と同等の耐熱スポーリング性や耐食性(耐FeO性)を示した。

Abstract

Toward achieving carbon neutrality, Shinagawa Refractories Co., Ltd. will take on the challenge of reducing CO₂ gas emissions from fuel combustion and electricity consumption in our business activities by 50% by 2030 compared to the fiscal 2013 level. Most magnesia-chrome bricks, which are representative of basic refractories for steelmaking furnaces and various kilns, are "burned" bricks, approximately 90% of which are fired at high temperatures in the case of our production plant. In contrast, the magnesia-chrome bricks SINTEX are originally unfired bricks, so the fuel used in the manufacturing process is about 1/9 of that of burned bricks, and their application is directly linked to a reduction in environmental impact. Although SINTEX has been used in the past as a suspended ceiling material for open hearth furnaces and as a lining material for nonferrous smelting furnaces, its production volume is not large at present. Therefore, we have developed a new product, SINTEX-3, to expand the range of its application. Laboratory evaluations of SINTEX-3, assuming the operating conditions in RH lower vessels where magnesia-chrome bricks are used, showed that it has thermal spalling resistance and FeO-slag corrosion resistance equivalent to those of the regular direct bonded product, S-DIR-6-5.

1. 緒言

近年、環境問題への取り組みは国際的に重要な課題となっており、企業活動の中でも、温室効果ガスの排出量

1. Introduction

In recent years, approaching environment problems has become an important worldwide issue,

^{*1} 技術研究所 第1研究部 第1研究室 Shaped Refractories R&D Sec., Research Dept. No.1, Research Center

^{*2} 技術研究所 第1研究部 部長 General Manager, Research Dept. No.1, Research Center

削減に向けた様々な取り組みが進められている。当社においても、燃料の燃焼や電気の使用といったエネルギー起源のCO₂排出削減を課題とし、その排出量を2030年までに2013年度比で50%に削減する目標値を掲げている。また、自社事業の範囲のみならず、サプライチェーンにおけるカーボンニュートラルに向けた取り組みに対しても、耐火物製品やそれに関連した技術の提供によって、貢献することを目指している。

当社の主力プラントである西日本工場岡山製造部では、製鉄や工業炉向け塩基性耐火物を製造している (Fig.1)。その代表格であるマグネシアクロム質れんがは、その約91%が高温焼成プロセスを経て製造されるいわゆる焼成品である (Fig.2)。一方、不焼成マグクロれんがも「SINTEX」というブランドネームで製品ラインナップとして存在して



Fig. 1 Typical line-up of basic refractory bricks manufactured in West Japan Works, SRC.

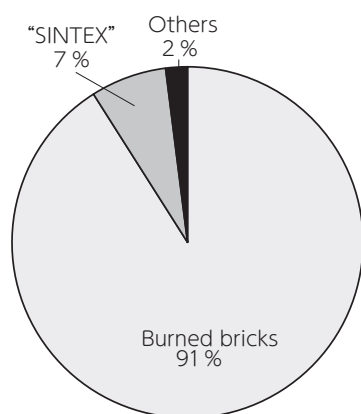


Fig. 2 Production ratio of magnesia-chrome bricks by type.

and a variety of activities to reduce emissions of greenhouse gasses have been conducted by many entities as corporate activity. Our company is challenging the reduction of CO₂ gas emissions originating from energy consumed in business activities, such as fuel combustion or use of electric power, by 50 % from the emission volume in fiscal 2013 by 2030. Furthermore, our company is sustaining its efforts to contribute to achievement of carbon neutrality in business supply chains by providing refractory products and related technologies to reduce CO₂ gas emission.

In the Okayama Plant, West Japan Works, a variety of basic refractory products for industrial furnace/kiln in the steel or other high temperature industries are manufactured, of which their typical line-ups are shown in Fig. 1. In the line-ups, magnesia-chrome bricks are one of the typical basic refractory brick products and 91 % of them, as shown in Fig. 2, are produced by the high temperature firing process. A small amount of unburnt magnesia-chrome brick is produced under the "SINTEX" of brand name. The origin of "SINTEX" is a basic brick with technologies that were introduced in 1951 from General Refractories Company in USA to Shinagawa Refractories Co. Ltd. at the time. As exhibited in Fig. 3, a typical product is a metallic case combined brick which can be applied to a suspension structure. Practically, metallic case combined basic bricks were commonly used for suspended ceilings in open hearth furnaces¹⁻¹¹⁾. Afterwards, these products were replaced with direct-bonded burnt magnesia-chrome bricks of which production was increased in association with development of high temperature firing technologies¹²⁻¹⁵⁾. However, small amounts of unburnt magnesia-chrome bricks are still produced for copper refining furnaces (reverberatory furnace) and side wall in electric furnaces.

Since, as shown in Fig. 4, fuel consumption of unburnt magnesia-chrome brick "SINTEX" in its production process is roughly one-ninth (1/9) of that for burnt refractory brick, its production is naturally accompanied with the direct benefit of lowering the environment load. Taking into account such

いる。この「SINTEX」は、1951年に当時の品川白煉瓦(株)がGeneral Refractories社(米国)から、技術導入した塩基性れんがを起源としている。その代表製品は、吊構造が可能なメタルケースと一体成型されたもの(Fig.3)であり、平炉の天井部において使用された¹⁻¹¹⁾。その後、高温焼成技術の発達によって生まれたダイレクトボンドマグクロへの置き換えが進んだが¹²⁻¹⁵⁾、現在でも、銅製鍊炉(反射炉)や電気炉側壁用として、少量ではあるが製造されている。

不焼成マグクロれんが「SINTEX」は、元来、不焼成品であることから、製造工程での燃料使用量が焼成品と比較して約1/9と少なく(Fig.4)、直接的に環境負荷低減のメリットが得られる。そこで、その適用範囲の拡大を目的として、新商品、「SINTEX-3」を開発した。この「SINTEX-3」は、

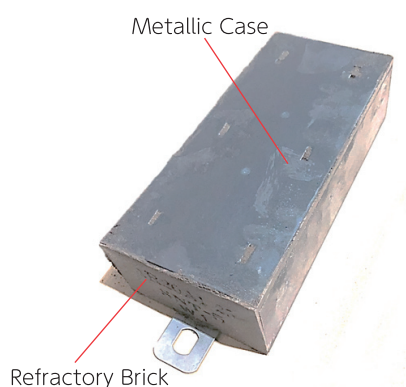


Fig. 3 Photograph of metallic case combined unburnt magnesia-chrome brick.

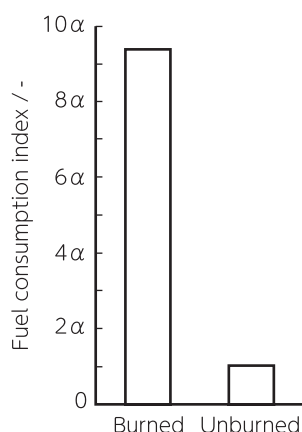


Fig. 4 Comparison of fuel consumption in production between burned and unburnt magnesia-chrome brick.

an advantageous aspect, new unburnt magnesia-chrome brick product “SINTEX-3” was developed to expand applications. Because of its fortified mechanical strength from ambient to medium temperature range, which is created by modification of the binder system and improvement of sinterability, “SINTEX-3” can be handled without metallic case assembling. Due to such improved aspect, “SINTEX-3” can be applied in various types of furnace/kilns. With the prospect of application to the lower vessel of the vacuum RH degassing unit, one of the potential uses of “SINTEX-3”, a series of laboratory evaluation tests were conducted. “SINTEX-3” exhibits equivalent level of thermal spalling resistance, which is as good as FeO corrosion resistance to those of currently used direct-bonded magnesia-chrome brick. The details of laboratory evaluation results are reviewed in this article.

2. Unburnt Magnesia-chrome Brick “SINTEX-3”

Unburnt refractory brick should have sufficient shape retaining properties or appropriate mechanical strength to endure handling work in the manufacturing process, transportation to the relining site and relining operation by adequate combination of binder (bonding agent) blended in their raw material aggregates and drying at proper temperature after shaping. Because of the product concept that the brick shape of the conventional product “SINTEX” is retained by assembled metallic case, binder commonly applied for burnt refractory brick products is blended into “SINTEX”. By modifying the blended binder system so as to abolish the necessity of metallic case assembling, additional modification for improving sinterability and adoption of different types of additive materials, two types of new unburnt magnesia-chrome brick, “SINTEX-3-1” and “SINTEX-3-2”, were developed. In the following chapters, “SINTEX”, “SINTEX-3-1” and “SINTEX-3-2” will be referred to as SNT-MC, SNT-3-1 and SNT-3-2, respectively.

2. 1 Modification of binder system

To evaluate the influence of binder system on the

バインダーシステムの変更と焼結性の向上により、常温から中間温度の領域で強度を付与させ、メタルケースの装着なしで取り扱いでき、様々な窯炉のライニングに適用できる。その適用対象の1つとして、RH下部槽での使用環境を想定し、そのラボ評価を行ったところ、現行のダイレクトボンド品と同等の耐熱スポーリング性や耐食性(耐FeO性)を示した。その結果について報告する。

2. 不焼成マグクロれんが「SINTEX-3」

不焼成れんがは、耐火骨材にバインダー(結合剤)を添加して、成形後、所定の温度で乾燥されることで、メーカーでの製造工程内はもちろん、ユーザーまでの搬送や築炉時の取り扱いに耐え得る一定の強度を有したものでなければならない。従来品「SINTEX」は、メタルケースとの一体化によって、れんがとしての形状を保持していたため、バインダーには一般的な焼成れんが成形用バインダーを使用していた。そこで、「SINTEX」をメタルケースレスとするため、バインダーシステムを変更し、更に、焼結性の向上、

shape retaining property for shaped bricks, each of four binders, namely, conventional binder A and newly adopted binder B, C and D with different bonding types, were blended to unburnt magnesia-chrome brick. After heating at room temperature (no heat treatment), at low temperature (100–300℃) and at medium temperature (600–800℃), the shape retaining property or mechanical strength of the test bricks were evaluated in a handling test checking for the occurrence of ridge line cracking or chipping of brick corners. The handling test results are summarized in Table 1 and, as typical examples, the appearances of four types of non heat-treated test bricks after handling test are shown in Table 2 along with evaluation results. Test bricks blended with binder A and binder C exhibited chipping off at brick corners, and ridge line cracking was observed in the test brick blended with binder D. While, neither ridge line cracking nor chipping off at brick corners

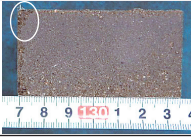
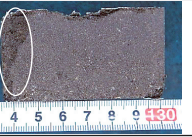
Table 1 Visual inspection results of bricks using four different types of binders after heating at various temperatures

Binder	Bonding type	After heating at		
		(no heat treatment)	Low temp.	Middle temp.
A	Chemical	△	△	×
B	Chemical	○	○	○
C	Gel	×	△	○
D	Hydration	○	○	△

※ Low temp.: 100~300℃ Middle temp.: 600~800℃

○ : Acceptable △ : Crack of ridge lines × : Chipping off at brick corners

Table 2 Visual inspection results of no-heat treatment bricks using four different types of binders after carrying test

Binder	A	B	C	D
Appearance				
Evaluation	△	○	×	○

○ : Acceptable △ : Crack of ridge lines × : Chipping off at brick corners

添加物の違いによって開発品として、「SINTEX-3-1」, 「SINTEX-3-2」の2種を製品ラインナップに加えた。(以降, 「SINTEX」, 「SINTEX-3-1」, 「SINTEX-3-2」をそれぞれ, SNT-MC, SNT-3-1, SNT-3-2と表記する。)

2. 1 バインダーシステムの検討

従来バインダーAに加えて, それぞれ結合様式の異なるバインダーB, C, Dの計3種を候補として選定した。Table 1に, これら4種のバインダーを用いて製造したれんがを各熱処理条件(各温度を, 「常温(未処理)」, 「低温」, 「中温」と表記する)で加熱し, ハンドリングテストによってれんがの角欠けや稜線欠けなどが発生しないか評価した結果を示す。その一例として, 常温(未処理)での評価をTable 2に示す。結果, バインダーA, Cについては角欠け, バインダーDについては稜線欠けが発生したため, 不採用とした。一方, バインダーBは, どの温度においても, 稜線欠け, 角欠けともなく十分な強度を有していたため, SNT-3-1およびSNT-3-2用バインダーに決定した。

2. 2 一般品質

不焼成マグネシアクロムれんが従来品SNT-MC, 開発品SNT-3-1およびSNT-3-2, 比較のための焼成(ダイレクトボンド)マグネシアクロムれんがS-DIR-6-5の化学組成および物性値を, Table 3に示す。開発品SNT-3-1およびSNT-3-2の圧縮強さは, S-DIR-6-5に対して同等, かつ, SNT-MCに対してはより高い値を示している。なお, 開発品SNT-3-1およびSNT-3-2には, 受熱時の焼結性を目的とした Cr_2O_3 値の高い原料が使用されているため, その製

was observed in the test brick blended with binder B of which the mechanical strength is thought to be sufficient to secure the shape retaining property. Based on handling test results, binder B was applied for SNT-3-1 and SNT-3-2.

2. 2 Chemical and physical properties

The typical chemical and physical properties of conventional unburnt magnesia-chrome brick, SNT-MC, and newly developed SNT-3-1 and SNT-3-2 are shown in Table 3 along with, for comparison purposes, those of burnt direct-bonded magnesia-chrome brick, S-DIR-6-5. Both SNT-3-1 and SNT-3-2 exhibit equivalent mechanical strength to that of direct-bonded magnesia-chrome brick, S-DIR-6-5. It is noted that, since new additive materials blended into SNT-3-1 and SNT-3-2 for improving sinterability in firing treatment contain relatively large amounts of Cr_2O_3 , the amount of Cr_2O_3 in SNT-3-1 and SNT-3-2 is higher than that of SNT-MC and S-DIR-6-5. In Fig. 5, the cold crushing strengths of SNT-3-1 and SNT-3-2 are compared with that of other refractory materials, namely, SNT-MC, S-DIR-6-5 (burnt magnesia-chrome brick) and generally applied MgO-C brick. It is noted that the cold crushing strength labeled with "Products" in Fig. 5 is, for unburnt bricks, that after firing treatment at a specified temperature and, for burnt brick, that after firing in the manufacturing process. The cold crushing strength

Table 3 Chemical and physical properties of representative samples of unburned and burned magnesia-chrome bricks

Product code	SNT-MC	SNT-3-1	SNT-3-2	S-DIR-6-5
Chemical Composition / mass%				
MgO	67.0	30.3	31.0	67.0
Cr_2O_3	11.5	40.3	41.2	16.1
SiO_2	-	2.7	2.8	2.0
Fe_2O_3	-	12.7	12.9	7.0
Apparent porosity / %	15.6	8.0	7.5	17.0
Bulk density / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	2930	3540	3580	3150
Cold crushing strength / MPa	34	66	64	50
Note	Unburned (Ordinary)	Unburned High spalling resistance	Unburned High FeO resistance	Direct bonded

品の化学組成の中でも Cr_2O_3 値がSNT-MCやS-DIR-6-5と比較して高くなっている。Fig.5は、開発品SNT-3-1、SNT-3-2の冷間圧縮強さ(“Product”と表記)および1000℃熱処理後の圧縮強さを、SNT-MC、S-DIR-6-5、更に、製鋼精練炉で常用されている一般的な不焼成MgO-Cれんがのそれとともに比較したものである。ここで、焼成品であるS-DIR-6-5の1000℃熱処理後の圧縮強さは、製造工程においてすでに焼成されているため、再熱処理による強度変化がないものとして、冷間圧縮強さと同じ値で比較した。また、MgO-Cれんがについては、コークスブリーズ中、その他のマグネシアクロムれんがについては、大気雰囲気中と、材質に応じた適切な雰囲気熱処理をすることとした。その結果、開発品SNT-3-1、SNT-3-2の冷間圧縮強さは、S-DIR-6-5やMgO-Cれんがに対して高い値を示した。更に、1000℃熱処理後の圧縮強さについても、焼成れんがであるS-DIR-6-5と遜色ない値を示し、MgO-Cれんがよりも高い値を示した。

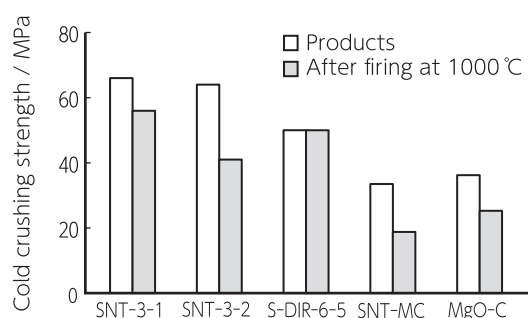


Fig. 5 Comparison of cold crushing strength of SINTEX-3 with other materials.

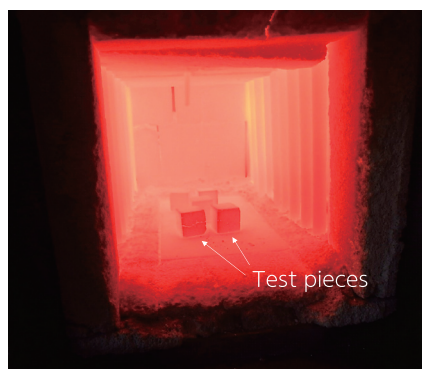


Fig. 6 Inner view inside the box type electric furnace during heating for spalling test.

after firing at 1000℃ is that after firing treatment at 1000℃ in the appropriate atmosphere. Since the cold crushing strength of burnt magnesia-chrome brick after firing treatment at 1000℃ temperature is not varied, the cold crushing strength after firing in manufacturing process is used. Both SNT-3-1 and SNT-3-2 exhibit higher cold crushing strength (labeled with “Products”) than S-DIR-6-5. The cold crushing strength of SNT-3-1 and SNT-3-2 after firing treatment at 1000℃ is equivalent to that of burnt magnesia-chrome brick and higher than that of conventional SNT-MC and MgO-C brick.

2. 3 Thermal spalling resistance

The thermal spalling test was conducted in a box type electric furnace. 40 mm square cubic specimens were put in an electric furnace, of which the internal temperature was kept at 1200℃, for 15 minutes, followed by water cooling for 3 minutes and air cooling for 15 minutes. Such heating-cooling cycle was repeated until the sample specimen broke. The inner appearance of the box type electric furnace used during the sample specimen heating cycle is shown in Fig.6, and the thermal spalling test results are summarized in Table 4 along with sample specimen from the thermal spalling test. In comparison with burnt magnesia-chrome brick, S-DIR-6-5, SNT-3-1 exhibits quite superior thermal spalling resistance.

2. 4 Corrosion resistance to FeO

The corrosion resistance of three types of magnesia-chrome brick, SNT-3-1, SNT-3-2 and S-DIR-6-5, were evaluated with rotary crucible corrosion test. A schematic diagram is shown in Fig.7. The corrosion test was conducted on six pieces of (40-80)×35×60 mm trapezoidal brick sample specimens, which were assembled in a crucible as per Fig.7. They were heated at 1650℃ for 5 hours in an ambient atmosphere with an oxygen-propane gas burner and kept at the experiment temperature. As a corrosive agent, mill scale (FeO = 100%) was used with exchanging every one hour. Based on the prospect that one of the potential applications of the newly developed unburnt magnesia-chrome brick refractory bricks would be the relining of the free board region the of lower vessel of the vacuum RH

2. 3 耐熱スポーリング性

耐熱スポーリング性の評価は、箱型電気炉を用いて、一辺40mmの立方体のサンプルを用いて実施した。電気炉内の温度を1200℃とし、15分加熱したサンプルを3分水冷した後に12分空冷する作業を1サイクルとして繰り返しが割れるまで繰り返した。試験中の炉内写真(加熱中)をFig. 6に、耐熱スポーリング性試験の結果をTable 4に示す。SNT-3-1はS-DIR-6-5に比べて耐熱スポーリング性に優れることがわかった。

2. 4 耐食性 (耐FeO性)

耐食性の評価は、回転するつば侵食試験にて実施した。実験装置の模式図をFig. 7に示す。サンプルサイズは(40-80) × 35 × 60 (mm)とし、るつぼ内に6枚張りに施工した。試験条件は1650℃-5hとし、昇熱と試験温度の維

degassing unit, corrosion would be caused majorly by adhering molten steel splashes rather than by direct contact with molten steel or slag. A mill scale was selected as the corrosive agent in the rotary crucible corrosion test. Cross section photographs of each corrosion test sample specimen are shown in Table 5, along with wear index in which 100 represents the corrosion volume of S-DIR-6-5. A smaller wear index means higher corrosion resistance. In comparison with S-DIR-6-5, SNT-3-1 and SNT-3-2 exhibit equivalent and higher corrosion resistance, respectively.

2. 5 Test results (summary)

The above described evaluation test results are summarized as follows. Both newly developed

Table 4 Thermal spalling test results and test piece appearances of SNT-3-1, SNT-3-2 and S-DIR-6-5 after heating/cooling cycles

Product code	SNT-3-1		SNT-3-2		S-DIR-6-5	
Number of heating/cooling cycles till breakage / cycles(N=2)	10	9	7	4	8	5
After 4 cycles						
After 7 cycles						

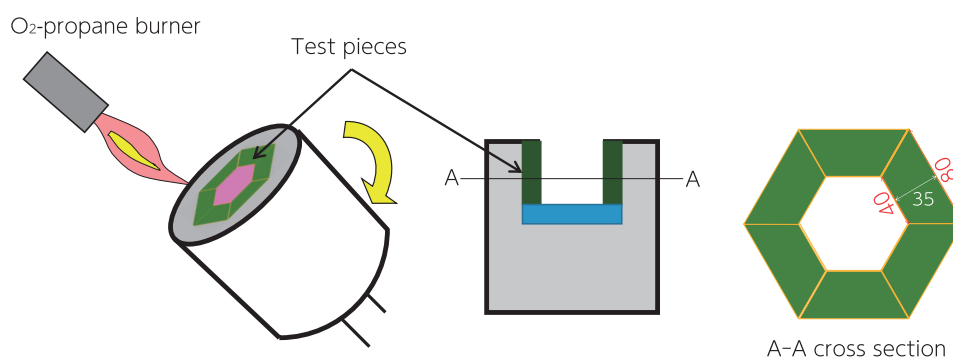


Fig. 7 Schematic diagrams of rotary crucible slag corrosion test.

持には、酸素-プロパンガスの燃焼を利用し、大気雰囲気中
で行った。侵食剤については、ミルスケール(FeO=100
%)を用い、1h毎に新しいスラグと入れ替えた。侵食剤に
ミルスケールを用いたのは、適用を目指すRH下部槽上部
(FB部)は、溶鋼やスラグには直接触れず、スプラッシュ
が付着し、それにより侵食されると考えたためである。
Table 5に耐食性(耐FeO性)試験の結果を示す。溶損指数
はS-DIR-6-5の溶損量を基準に指数化して表した。指数は
低い方が耐食性に優れる。S-DIR-6-5と比べてSNT-3-1
は略同等、SNT-3-2は耐食性に優れることがわかった。

2. 5 試験結果 (まとめ)

各種試験の結果、開発品SNT-3-1、SNT-3-2は製品時、
1000℃焼成後において、焼成れんがであるS-DIR-6-5と
同等以上の強度を示した。さらにSNT-3-1は耐熱スポー
リング性においてはS-DIR-6-5より優れ、耐食性(耐FeO
性)はほぼ同等を示した。SNT-3-2はS-DIR-6-5に比べて
耐熱スポーリング性は劣るものの、耐食性(耐FeO性)は優
れる結果となった。

3. 結言

昨今の世界的な環境問題への意識の高まりから、不焼成
マグクロ「SINTEX」が元来持つ環境負荷低減メリットに注
目して、「SINTEX-3」を開発し、ラインナップに加えた。
この「SINTEX-3」と汎用的なダイレクトボンドマグクロ
れんがであるS-DIR-6-5と比較し、以下の結果を得た。

① SNT-3-1、SNT-3-2は焼成れんがS-DIR-6-5と同等以
上の製品強度を有している。

unburnt magnesia-chrome bricks, SNT-3-1 and
SNT-3-2, exhibited almost equivalent cold crushing
strength after firing at 1000℃ to that of burnt mag-
nesia-chrome brick, S-DIR-6-5. SNT-3-1 exhibited
better thermal spalling resistance and equivalent
corrosion resistance to S-DIR-6-5. While, despite
the inferior thermal spalling resistance to S-DIR-6-5,
SNT-3-2 exhibited higher corrosion resistance than
S-DIR-6-5.

3. Conclusion

In the increasingly global approach to environ-
mental problems, focusing on the advantageous
aspects of unburnt refractory brick, the direct ben-
efit of lowering the environment load by unneces-
sity of the firing process in manufacturing, unburnt
magnesia-chrome brick, "SINTEX-3", was developed.
Laboratory evaluation tests between "SINTEX-3"
and commonly applied burnt direct-bonded mag-
nesia-chrome brick, S-DIR-6-5, reveal the following
conclusions.

- 1) Both SNT-3-1 and SNT-3-2 exhibit almost equiva-
lent cold crushing strength to that of S-DIR-6-5
- 2) SNT-3-1 exhibits better thermal spalling resistance
and equivalent corrosion resistance to S-DIR-6-5
- 3) Despite inferiority in thermal spalling resistance,
SNT-3-2 exhibits higher corrosion resistance than
S-DIR-6-5

Table 5 Cross section photographs and wear index of slag
corrosion test pieces of SNT-3-1, SNT-3-2, S-DIR-6-5

Product code	SNT-3-1	SNT-3-2	S-DIR-6-5
Cross section			
Wear index* / -	101	82	100

* Smaller is higher corrosion resistance

- ②SNT-3-1は、S-DIR-6-5に優れる耐熱スポーリング性、同等の耐食性(耐FeO性)を有する。
- ③SNT-3-2は、S-DIR-6-5に比べて、耐熱スポーリング性はやや劣るものの、優れる耐食性(耐FeO性)を有する。
- 不焼成マグクロ「SINTEX-3」は焼成マグクロに比較して熱処理時の燃料の使用量が約1/9であり、CO₂排出量の削減に貢献できる。また、製鋼用精錬炉(例えば、RH下部槽炉壁)の内張材として適用可能な性能を有している。

The fuel consumption of the SINTEX series of unburnt magnesia-chrome bricks is approximately 1/9 that of burnt magnesia-chrome bricks, and its expanded application can contribute to the reduction of CO₂ emissions in the production process. The newly developed unburnt magnesia-chrome brick "SINTEX-3" exhibits satisfactory laboratory evaluation results for application as relining refractory material for steel refining furnaces, such as side wall in the lower vessel of RH vacuum degassing unit.

References

- 1) H. Ohba: Taikabutsu, **13** [3] 250 (1961).
- 2) K. Miyatake, K. Hurumi: Taikabutsu, **13** [8] 105, (1961).
- 3) T. Kawauchi, N. Nameishi: Taikabutsu, **13** [9] 174, (1961).
- 4) K. Miyatake, K. Hurumi: Taikabutsu, **14** [3] 311 (1962).
- 5) H. Ohba: Taikabutsu, **14** [8] 113 (1962).
- 6) H. Ohba, K. Sugita: Taikabutsu, **15** [5] 14 (1963).
- 7) N. Nameishi, T. Ishibashi, T. Matsumura: Taikabutsu, **16** [9] 107 (1964).
- 8) M. Makino, J. Ohba: Taikabutsu, **18** [3] 138 (1966).
- 9) M. Kishida: Taikabutsu, **18** [8] 373 (1966).
- 10) T. Hayashi: Taikabutsu, **18** [11] 538 (1966).
- 11) M. Kishida: Taikabutsu, **19** [2] 50 (1967).
- 12) H. Ohba: Taikabutsu, **13** [1] 238 (1961).
- 13) J. Shiramatsu: Taikabutsu, **13** [3] 251 (1961).
- 14) K. Miyatake, K. Hurumi, H. Kano: Taikabutsu, **18** [1] 43 (1966).
- 15) H. Ohba, K. Sugita, K. Shimada: Taikabutsu, **19** [1] 5 (1967).