研 究

硫化鉄鉱を原料とする酸化鉄の粉体特性について*

大塚 卓爾**, 山道 吉和***, 渡辺 泰夫***
金谷浩一郎**, 佐々木 喬***

Takuji Otsuka, Yoshikazu Yamamichi, Yasuo Watanabe, Koichiro Kanaya, and Takashi Sasaki: On the Properties of Iron Oxide Produced from pyritic Ore;

Ferric iron oxide prepared from pyrite is under a wide practical use as raw materials for the ferrite magnet.

The present report is devoted to describe the making process and various properties of the ferric iron oxide, comparing with the other iron oxides made from FeCl_2 or FeSO_4 .

(Received June 23, 1972)

I 緒 言

フェライト磁石の製造に使用される原料酸化鉄として、従来から硫酸鉄や塩化鉄から作った酸化鉄が用いられている。筆者等は新種の酸化鉄として、天然産出の硫化鉄鉱を原料としたものについて研究を加え、工業的に生産するに至っている。従来の酸化鉄は化成品と見なされようが、硫化鉄のごとき鉱産物を原料とした酸化鉄は従来品と比較して若干異なる粉体特性を有する。これは当然のことながら製造履歴から来るものであるが、他の酸化鉄と比較しながら、フェライト原料としての適合性について二、三の知見を得たので報告する。

II 製 造 方 法

岡山県柵原鉱山の硫化鉄鉱床は埋蔵量と品質の面から秀れたものとされており、従来より硫酸原料として活用されていた。この原料の高度利用としてフェライト磁石用酸化鉄とする研究が数年前より行なわれ、昭和43年に月産400トンの量産設備を作り試販をし、需要増に応じて昭和45年12月に月産2,000トンの工場を建設するに至っている。

この新種の酸化鉄の製法については、多くの条件で検討が加えられた結果、今日採用している製法は次のごとくである。

まず選鉱工程として柵原鉱山産の硫化鉄鉱を200 mesh 以下に磨鉱し分級してから、脱銅浮選を行ない含有する黄銅鉱を浮鉱として除去する。pH を12としシネオール系起泡剤である Nikko-Frother 125 を 100 g/T 添加し、

捕集剤として Potassium amyl xanthate を 200 g/T を添加している。次に脱硅浮選を行なうが、これは pH が4.5 のとき Methyl isobutyl carbinol を 100 g/T, Potassium ethyl xanthate を 500 g/T それぞれ添加し、高品位硫化鉄を浮鉱として得る。このように浮選によって不純物が除去されるのは、柵原硫化鉄の特長とも言える。即ち柵原鉱床は¹⁾高品位の硫化鉄鉱(FeS_2)より成り、わずかに磁硫鉄鉱(FeS)および磁鉄鉱(Fe_3O_4)を伴った塊状鉱床で母岩と鉱床の境界は明瞭である。

柵原鉱床を胚胎する母岩は火山砕骨岩層および柵原併入岩類の分漿岩相のものであるが、これらの母岩が鉱石に混入されて採掘されることは少ない。鉱石は細粒の黄鉄鉱結晶の集合体でその粒度範囲は粗粒から径1mm程度のもので、脈石を含むこと少なく、殆んど純粹の黄鉄鉱よりなる。鏡下では硫化鉄鉱を主とし、わずかに黄銅鉱(CuFeS_2)および閃亜鉛鉱(ZnS)を伴っている。硫化鉄結晶はモザイク組織を示し、直径0.02~1.0mmに及ぶが、0.05mm程度のものが最も多い。黄銅鉱は硫化鉄結晶の間隙を充填して発達する。閃亜鉛鉱も同様であり、しばしば黄銅鉱と共に晶体をなしている。脈石として石英が最も普遍的で網状脈状に鉱石鉱物の間を充填している。以上のような鉱体状態・鉱物組織からみて、200 mesh に粉砕して浮選することによって、不純物の少ない高品位硫化鉄を得ることができるのである。

次に高品位硫化鉄を流動焙焼炉に湿式給鉱し675°Cで

* 昭和47年6月23日受理

** 同和鉱業(株)岡山製錬所, 岡山市海岸通り

*** 同和鉱業(株)岡山研究室, 岡山市築港栄町7

脱硫焙焼をする。得られる酸化鉄中には未焙焼の硫黄分

を0.8%程度含むので再焙焼用回転炉に給鉱し、重油燃焼によって870°Cを維持しながら、0.03% S 以下にまで脱硫焙焼する。そして最終仕上げとして振動ミルで平均粒径1μにまで微粉碎したものが製品である。

Ⅲ 粉 体 特 性

硫化鉄鉱を原料とした酸化鉄の粉体特性は、従来品である硫酸鉄や塩化鉄を原料としてこれを酸化焙焼して粗酸化鉄を得、これを水洗いあるいは再焙焼して残留する硫酸や塩化物を除去して得る酸化鉄と若干異なる。従来品と比較しながら、本酸化鉄の粉体物性を記すことが、

その特性を把握しやすいので、以下その手法を用いている。

Table 1 は化学組成を示したものであり、他の酸化鉄の組成とほぼ同程度である。他の酸化鉄に比し、SiO₂%, Zn% は若干高いが、反面 Mn% は低い。

Table 2 は粉体特性値である。硫化鉄鉱から作った酸化鉄では、Subsievesizer による平均粒径の測定値が1μ程度であり、他のものよりかなり大きい。しかし BET 法による等温吸着線より求めた比表面積は硫化鉄鉱出が3.2m²/g であり、Subsievesizer により求めた比表面積1.14m²/g よりも大きい値である。また塩化鉄より作られた酸化鉄では BET 法比表面積は7.0m²/g であり、硫酸鉄からのものは3.0m²/g と測定された。これらと比較してみると、硫化鉄系は Subsievesizer 平均粒径が他

Table 1. Chemical analysis of various iron oxides

	Cu%	Zn%	Fe ₂ O ₃ %	S%	Al%	Ca%	Mg%	Co%	Ba%	Mn%	Pb%
Iron oxide from FeCl ₂	0.03	0.01	99.07	0.047	0.002	0.01	0.004	0.0016	Tr	0.257	0.003
Iron oxide from FeSO ₄	0.02	0.007	99.63	0.020	0.001	0.02	0.002	0.0007	Tr	0.195	0.003
Iron oxide from pyrite	0.05	0.15	99.10	0.025	0.03	0.03	0.03	0.04	Tr	0.01	0.01

	Bi%	Sb%	Ni%	Sn%	K%	SiO ₂ %	As%	Sr%	Na%	Cl%
	0.003	Tr	0.014	0.003	0.005	0.05	Tr	Tr	0.015	0.14
	Tr	0.001	0.014	Tr	0.0008	0.04	Tr	Tr	0.0007	Tr
	0.01	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.21	0.05	Tr	0.01>	Tr

Table 2. Physical properties of various iron oxides

	Mean particle diameter (μ) Subsieve sizer	Specific surface area (cm ² /g)	Apparent density (g/cm ³)	Compressed density (g/cm ³)	Tapped density (g/cm ³)	BET's specific surface area (cm ² /g)
Iron oxide from FeCl ₂	1.05	11,429	0.800	2.866	2.083	32,000
Iron oxide from FeSO ₄	0.55	21,818	0.388	2.404	1.163	70,000
Iron oxide from Pyrite	0.60	20,000	0.408	2.434	1.220	30,000

Photo. 1 Particle shape of various iron oxides

Photo. 2 Scanning electron microscopic photographs of various iron oxides

Fig. 1. Shrinkage of powder compacts of various iron oxides during continued heating

のものよりも大きいのかかわらず、BET 法比表面積は硫酸鉄系と同程度であることがわかる。この理由として考えられることは、硫化鉄系酸化鉄の個々の粒子の内部が多孔質のためと思われる。即ち硫化鉄鉱の脱硫反応で、硫化鉄粒子より SO_2 ガスを放出し多孔質になっているためであろう。

Photo. 1 は電子顕微鏡により透過法で各種酸化鉄の形状を観察したものであり、試料 (A) は硫化鉄鉱系であるが形骸粒子 1μ 程度のものが多い。それに対して試料 (C) は硫酸鉄系であり、粒子径は 1μ 以下である。試料 (B) は塩化鉄系のもので更に粒子が小さい。このように硫化鉄鉱系酸化鉄は形骸粒子径が大きいのかかわらず、前述のごとく BET 法比表面積が大きいのは興味深い。

Photo. 3 Microscopic photographs of particles in various stages through iron oxide plant from pyrite

Photo. 2 は走査型電顕による各種酸化鉄の形状ならびに表面状態を観察したものであるが、形骸粒子の径は明らかに硫化鉄鉱系>硫酸鉄系>塩化鉄系の大きさの順である。

以上のごとく硫化鉄鉱系酸化鉄では、形骸粒子が大きいにもかかわらず、BET 法による比表面積が大きいので、 BaCO_3 等との反応性が良好なことが期待される。また同時に表 2 に見るごとく見かけ密度が 0.8 g/cm^3 で他の酸化鉄の 2 倍もあるから、取扱い容積も小となり、同一生産設備でも生産量が多くなることが期待される。

Fig. 1 は各種酸化鉄を添加剤なしで 1 t/cm^2 で加圧成型して成形体 (径 15 mm, 高さ 10 mm) を作り、管状炉で各温度まで加熱したものの寸法変化の状態を示している。管状炉を 300°C/hr で昇温し所定温度に達したのち 30 分間保持してから、冷却して成形体の径および高さをマイクロメーターで測定し、加熱前の成形体の径および高さと比較して R 方向および L 方向の収縮率と焼結密度の変化を求めたものである。塩化鉄系と硫酸鉄系は $1,000^\circ\text{C}$ 以下では収縮率の変化状態は相似しているが、

硫化鉄鉱系はかなり異なる。各酸化鉄とも $1,300^\circ\text{C}$ 以上ではほぼ定常の収縮率を示しているが、塩化鉄系>硫酸鉄系>硫化鉄鉱系の順に収縮率が小さくなっている。そして定常になる焼結密度は 5.0 g/cm^3 以上であり、硫酸鉄系>硫化鉄鉱系>塩化鉄系の順に大きくなっている。例えば R 方向の収縮率は $1,200^\circ\text{C}$ では、塩化鉄系が 20%, 硫酸鉄系が 17.5%, 硫化鉄鉱が 14.5% となっている。以上のごとく硫化鉄鉱系は他 2 者よりも焼成密度がより低温で大きくなることが認められる。

Photo. 3 は硫化鉄系酸化鉄の製造工程の各段階における粒子形状を走査型電子顕微鏡で観察したものである。写真 (A) は硫化鉄鉱塊の表面であり、劈開面が明らかに観察される。

硫化鉄鉱は立方晶であり、その劈開面は明瞭である。写真 (B) は浮選によって得る精選硫化鉄鉱である。(C) は流動焙焼による酸化鉄粒子の集まりであり多孔質体であることがわかる。(D), (E) は再焙焼炉出焼鉱を示し、前者は 750°C 、後者は 850°C であり、高温では焼結気味である。(F) は微粉砕した製品である。写真 (C), (D), (E)

でわかるごとく焼鉱は多孔質なので振動ミルで微粉碎しやすく、この点普通の鉄鉱石よりも粉碎性が良い。

IV Ba-フェライト磁石の製造条件

硫化鉄鉱出酸化鉄を原料として、等方性および異方性

Table 3. Flowsheet of Barium Ferrite Making

Ba-フェライト磁石を製造し、他酸化鉄を原料としたものと比較してみた。実験方法は Table 3 の実験系統図に示すごとく通常の方法であり、各種の条件で試作してみた。詳細な解析については次報で報告したい。

N-1 等方性 Ba-フェライト磁石

Table 4 に見るごとく等方性磁石については、硫化鉄鉱系酸化鉄も塩化鉄系酸化鉄も磁気特性に大差ない。実験条件として n 値は 5.47 で両者共仮焼温度は $1,000^{\circ}\text{C} \times 1\text{ hr}$ であり、添加剤は硫化鉄鉱系の場合は $\text{PbO}=0.6\%$, $\text{SiO}_2=0.5\%$ を加えており、塩化鉄系の場合は $\text{PbO}=0.6\%$, $\text{SiO}_2=0.3\%$, $\text{Bi}_2\text{O}_3=0.2\%$ を加えている。

N-2 異方性 Ba-フェライト磁石

Table 5 は硫化鉄系酸化鉄単体に BaCO_3 を加えて作った異方性 Ba-フェライト磁石の磁気特性を示している。 n 値は 5.5 で $1,280 \sim 1,340^{\circ}\text{C}$ で仮焼し、 1μ 以下に微粉碎して湿式磁場成型をし、 $1,200 \sim 1,220^{\circ}\text{C}$ で本焼成している。仮焼は $1,280^{\circ}\text{C}$ がよく、本焼成は $1,200^{\circ}\text{C}$ がよい。

これに添加剤を加えると特性が向上するが、一例として PbSiO_4 を加えた場合は Fig. 2 のごとく、 B_{Hc} および Br がともに向上している。この場合は $n=5.5$, 仮焼 $1,280^{\circ}\text{C} \times 2\text{ hr}$ であり、 PbSiO_4 を $0 \sim 1.5\%$ までの添加であるが、添加量の多い方がよい結果を示している。

更に他酸化鉄との比較が Fig. 3 である。A 酸化鉄は塩化鉄系を水洗したものであり、B 酸化鉄は塩化鉄系を再焙焼したものである。この実験条件は $n=5.5$ であり、 PbSiO_4 0.5% を添加した場合と無添加の場合である。仮焼温度は $1,260^{\circ}\text{C}$ および $1,290^{\circ}\text{C} \times 2\text{ hr}$ で、仮焼粉を $0.7 \sim 0.8\mu$ に微粉碎し湿式磁場プレスで 0.8 t/cm^2 で加圧して、 $16\text{ mm}\phi \times 17\text{ mmH}$ の成形体を作り、 $1,190 \sim 1,260^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ hr}$ で本焼成した。

無添加の場合は硫化鉄系の方がよい磁性値を示す。これは含有される SiO_2 の融剤効果と思われる。 $1,260 \sim 1,300^{\circ}\text{C}$ の比較的低温の仮焼でも比較的良好な特性があらわれる。また $1,200^{\circ}\text{C}$ 前後の広い温度範囲の本焼でもよい特性が出る特長を有する。

Table 4. Results of isotropic barium Ferrite iron various iron oxides

	Firing temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Particle size of monoferrite (μ)	Sintered density (g/cm^3)	Shrinkage (%)		Magnetic value		
				R-direction	L-direction	$\text{Br}(\text{G})$	$B_{\text{Hc}}(\text{Oe})$	$(\text{BH})_{\text{max}}(\text{M}\cdot\text{GOe})$
Iron oxide from pyrite	1220	0.95	4.818	15.65	14.69	2.300	1.740	1.00
		0.95	4.809	15.85	14.91	2.280	1.730	0.99
Iron oxide from FeCl_2	1220	0.86	4.990	16.89	16.10	2.300	1.700	0.98
		0.86	4.966	17.25	16.57	2.380	1.750	1.04

Condition 1. $\text{BaO} \cdot n \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $n=5.47$
 2. Calcination: $1,000^{\circ}\text{C} \times 1\text{ hr}$
 3. Additive: PbO , SiO_2 for pyrite
 PbO , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 for FeCl_2

Table 5. Results of anisotropic barium ferrite from the iron oxide

Firing temp. (°C)		Density (g/cm ³)		Shrinkage (%)		Magnetic value		
Calcination	Firing	Compact.	Sintered.	R-direction	L-direction	Br (G)	B _{Hc} (Oe)	(BH) _{max} (M·GOe)
1280 (4hr)	1200 × 30 min	2.800	4.983	13.09	25.64	3,880	1,800	3.25
	1220 "	2.811	5.064	13.36	26.11	3,980	1,610	3.25
1300 (4hr)	1200 "	2.793	4.969	13.18	25.26	3,840	1,780	3.15
	1220 "	2.824	5.066	13.51	25.72	3,950	1,500	3.10
1320 (4hr)	1200 "	2.794	4.972	13.01	25.64	3,900	1,790	3.20
	1220 "	2.779	5.039	13.47	26.21	3,940	1,600	3.20
1340 (4hr)	1200 "	2.792	5.014	13.38	25.78	3,880	1,680	3.20
	1220 "	2.786	5.077	13.72	26.22	3,940	1,490	3.05

Condition 1. BaO·n Fe₂O₃: n=5.5
2. non additive

Fig. 2. Effect of PbSiO₄ addition about anisotropic barium ferrite manufacturing.

PbSiO₄ 0.5% 添加の場合は三者とも同程度の特性を示している。

以上のごとく硫化鉄鉱系酸化鉄を原料としてフェライト磁石を作る場合の条件が、他酸化鉄のそれと対比して調べられた。

V 結 語

柵原硫化鉄を精選してから焙焼し、更に再焙焼をして微粉砕するという工程で作った酸化鉄は、従来のものと若干異なる粉体特性を有する。この点を明らかにするた

Fig. 3. Anisotropic Ba-ferrite from various iron oxide

めに、他酸化鉄と比較してみた。その結果は次のとおりである。

(1) 化学組成は他酸化物と同程度だが、SiO₂, Zn が若干高く反面 Mn は低い。

(2) Subsievesizer による平均粒径は 1μ である。BET 法による比表面積は 3.2m²/g で硫酸鉄系と同程度である。電顕観察では形態粒子の径は硫化鉄鉱系が最も大きいにもかかわらず、このように比表面積が大きいのは、酸化焙焼に起因する多孔質のためであろう。見かけ密度

は 0.8 g/cm^3 で他の 2 倍もある。

(3) この酸化鉄を原料として等方性 Ba-フェライト磁石を作ったが、その磁気特性は他酸化鉄を原料とする磁石と同等である。異方性 Ba-フェライト磁石を作る場合に添加剤を加えない場合は他酸化鉄よりも良い磁気特性

を示す。硫酸鉛を 0.5% 添加した場合には、硫化鉄系も塩化鉄系も硫酸鉄系も同程度の磁気特性を示す。

文 献

- 1) 新井友蔵：日本鉱業会誌 78, (1962), 2.

分 科 会

議 事 録

焼結金属分科会，機械部品小委員会

日 時 昭和48年6月13日（水）午後2時～5時

会 場 金属材料技術研究所 会議室

出席者 田村小委員長 他15名

議 事

金属材料技術研究所，村松委員の司会により，次のような講演が行なわれ，活発に討議された。

- (1) 焼結熱処理鋼の不均衡組織と空孔が強度に及ぼす影響

住友電気工業株式会社 本吉 健也，黒石 農士
寺田 隆夫

合金鋼粉および混合法により同組成の焼結鋼（密度 $7.1, 7.8 \text{ g/cc}$ ）を製造し，それら焼結体の組織と強度との関係を調べ，その結果，密度 7.1 g/cc の焼結鋼では，不均一組織を形成する混合法による焼結体の方が靱性の高いことが明らかとなった。

- (2) 鉄系焼結金属の機械的性質に及ぼす表面緻密化層の影響について

日立粉末冶金株式会社 早坂 忠郎，鈴木 直弘
林 道寛，葵 一男

転造技術を焼結体の加工法に導入し，表面層のみを高密度化することによって機械的性質の改善を試みた報告である。転造条件が表面層の緻密化ならびに機械的性質にあたえる影響について詳細に述べられ，さらに実用部品をあげられ，その効果の大きいことを指摘された。

- (3) 焼結気密部品について

東京芝浦電気株式会社 八百 輝彦，荒川 靖
長谷部正敏

鉄系焼結部品に蒸気処理をほどこすことによって気密部品を製造し，その性質ならびに実用例（コンプレッサー用パルプシートなど）をあげられ，本法による製造法の利点を述べられた。

その他

田村小委員長より焼結金属分科会の本年度の行事日程について詳細な報告があった。

第17回 粉体基礎分科会，焼結小委員会

日 時：昭和48年6月8日（金）

午後1時30分～4時30分

会 場：住友クラブ（大阪）

出席者：庄司委員長 他15名

議事：〔配布資料〕

- 4-1 シグマ相粉末を用いた鉄系圧粉体の焼結現象

本吉健也，五十嵐廉（住友電工）

- 4-2 ホットプレス中のセラミックの緻密化に関する研究

木下 実（大工試）

〔報告と討論〕

1. 資料4-1につき，Fe-Cr 系，Fe-Ni-Cr 系シグマ相粉末と Fe 粉，Ni 粉から Fe-25%Cr-28%Ni，Fe-42%Ni-30%Cr 焼結合金を得る過程でのシグマ相粉末の挙動に関し，飽和磁化，X線回折，顕微鏡組織などにより検討した結果が報告され，シグマ相粉末には，圧粉体の緻密化が急速に進行する温度以下でも，Cr を周囲の相に与えるという母合金粉末としての特徴のあることが示された。

討論では，合金化と緻密化の過程，飽和磁化の変化に対する質問を中心に議論があった。

2. 資料4-2につき，アルミナ，マグネシア，ジルコニア，ホウ化物などのホットプレス中の緻密化に関し報告があり，初期の緻密化速度の大きい段階は粒子接触点付近に起こる塑性的変形によるものであること，また初期段階以後の緻密化については，実効応力と気孔率の関係から導いた新しい速度式を用いて，その機構を推定し得ることなどが示された。

討論では，初期の緻密化段階，組織，粒界の問題，透光性などにつき議論があった。

今回は昭和48年9月28日（金）住友クラブで開催し，島委員から粉末の塑性加工に関し，金丸委員から酸化物の焼結に関し報告がある予定。