

電子管ヒータ絶縁アルミナの電着塗布 (その1)

Electrophoretic Deposition of Alumina Powders on the Heater-wire of Electron Tubes (Part 1)
—Deposition from Aqueous Alumina Suspension—

富田 好文*
Yoshifumi Tomita

要 旨

ヒータカソード間の絶縁用として、アルミナをヒータ用タングステン線の表面に塗布する方法のうち、電気泳動法による場合の諸条件につき検討を加えた。主として、懸濁液組成、印加電圧などの基本因子と電着効率との関連を実験的に追究し、電着機構に関し新たな知見を得ることができた。

1. 緒 言

傍熱形陰極を用いた電子管において、ヒータワイヤとカソードスリーブ間の絶縁を保つためヒータワイヤにアルミナを塗布したものをを用いるが、電子管の動作時にヒータが高温(1,000~1,300℃)で用いられるためその絶縁性がとくに問題となる。そのアルミナ塗布の方法としては、浸漬塗布、吹付塗布、電着塗布の三つがあり、ヒータの形状などによりその使いわけが行なわれているが、このうち材料の使用効率が良く、塗布層が均質緻密になることから電着法が古くから使用されている。しかし、電着という現象は、懸濁液内における粒子の電気泳動(Electrophoresis)と、電極における粒子の凝析(Deposition)、といういずれもコロイド化学における核心的な問題に直結した2過程から成っており、その機構の詳細は十分解明されているとはいいがたい。本報は懸濁液の組成、印加電圧などの基本因子と電着特性との関連に対する上記観点からの検討結果をまとめたものである。

2. 実験の内容

電着用アルミナの懸濁液は、無機電解質の水溶液を分散媒とした水溶液系のものと、ニトロセルロースなどの高分子材料の有機溶媒溶液を分散媒とした非水溶液系のものとに大別できる。両者は懸濁液の性質、電着特性などが著しく異なり、両者を一律に論ずることは困難である。本報ではまず水溶液系の懸濁液について報告することとする。

2.1 実験の方針

(1)式は電着量 m を規制する諸因子を示したもので、(2)式は電気泳動速度 v を決める Helmholtz-Smoluchowski の式である。

$$m = \alpha \cdot c \cdot v \cdot S \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 α : 電極表面における凝析係数
 c : 懸濁液の粒子濃度
 S : 電 極 表 面 積
 t : 電 着 時 間

$$v = \frac{E \cdot D \cdot \zeta}{4\pi\eta} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 E : 電 界 強 度
 D : 分散媒の誘電率
 ζ : 粒子の界面動電位
 η : 分散媒粘性係数

(2)式によれば、電着装置を常に一定の状態にして比較するならば、 v を増すためには、分散媒としては D が大きく η の小さいものを選ぶべきであり、また粒子の ζ を大きくする方法を考慮する必要がある。

* 日立製作所茂原工場

表1 供試アルミナの内容

試料	内 容	* ζ (mV)
A-1	電融後粉碎、酸洗、水簸(は)分級を行なっただけのもの。	10.5~13.1
A-2	A-1 を 800℃ で再焼成し表面状態を変えたもの。	5.4~6.4
A-3	A-1 を 1,200℃ で再焼成し表面状態を変えたもの。	2.2~3.6

* 界面動電位 ζ (水中) は流動電位法により実測した。

表2 供試アルミナの純度分析

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	C	I _g ・Loss
99.85% 以上	0.03% 以下	0.03% 以下	0.03% 以下	0.03% 以下	0.03% 以下	0.01% 以下	0.3% 以下

る。水溶液系の分散媒の主体は水であり、誘電率が非常に大きく、分散粒子表面の電離を促す点では分散媒としては理想的なものといえる。しかし実際には粒子の界面動電位を大きくするための添加物として、硝酸塩、塩化物などの電解質を加えるのが通例で、また電解質溶液の電解によるガス発生は電極における凝析層を破壊する場合があるため、水と相溶する有機溶媒を分散媒に加え電解を押えることが多い。本実験では電解質として硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウムを用い、有機溶媒としてエチルアルコールを用いた懸濁液につき検討を加えた。

2.2 試 料

溶 媒 : 純水、エチルアルコール (試薬特級)
電 解 質 : Al(NO₃)₃、Mg(NO₃)₂ (いずれも試薬特級)
アルミナ : 900メッシュの α -Al₂O₃ で、これは電融後粉碎し、酸洗、水簸(は)分級を行なったものであり、表1に3種の供試料の内容を示す。

なお、表2は分析純度、図1は粒度分布、図2はとくに対比として2種の試料の電子顕微鏡写真を示したものである。

2.3 電着用電極、装置、その他

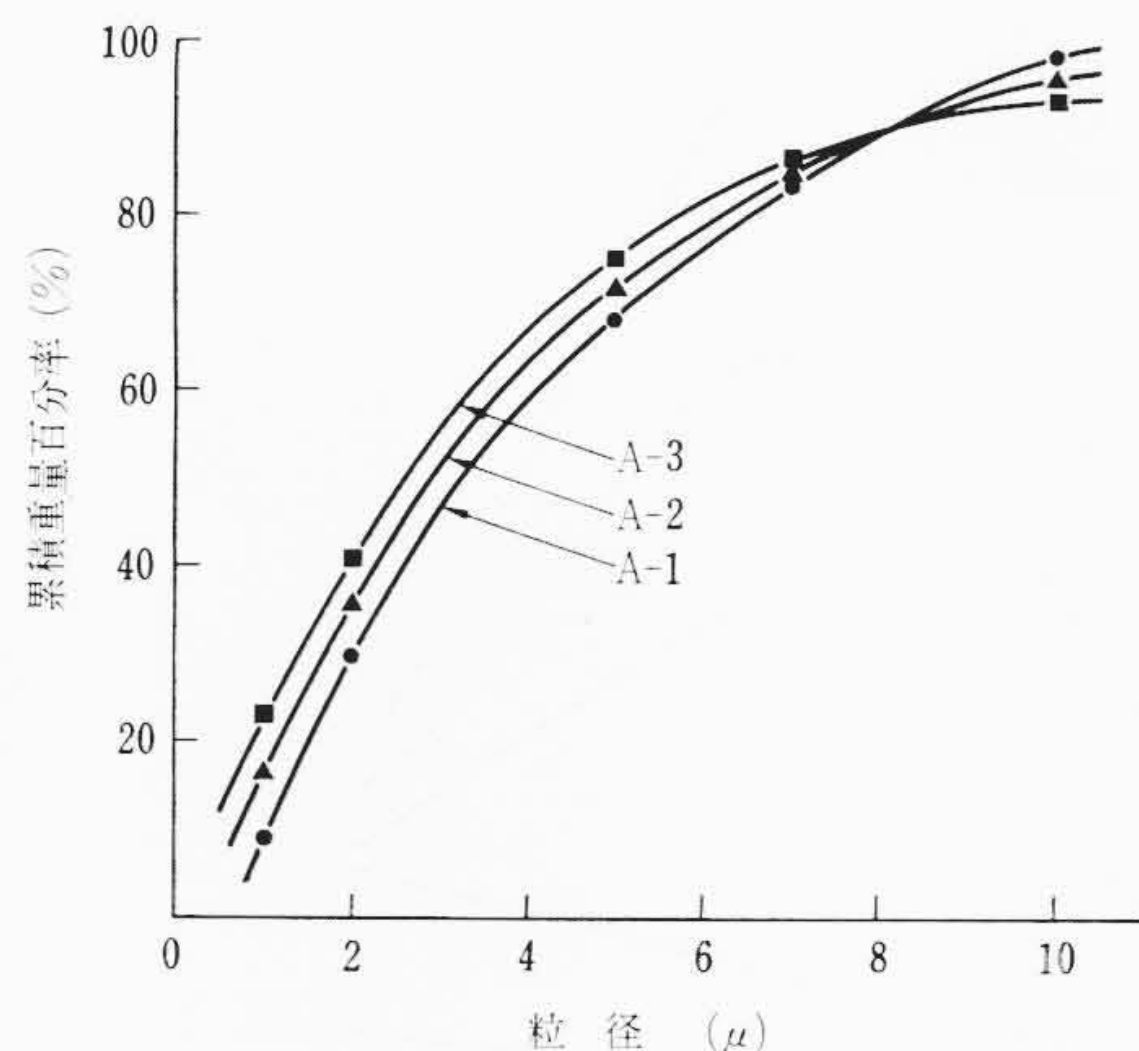
電着電源としては0~500V (電流5A)の直流電源を用い、電極には方向による電着の不均一化を除くため、図3に示すような円筒形Ni対極を用い、中心にヒータワイヤ(径65 μ のW線)を15mmだけ浸漬し電着後トーションバランス(感量0.01mg)で電着重量を測定した。

3. 電着実験結果

アルミナ懸濁液の標準組成は表3のとおりとし、分散媒にアルミナを投入後、15時間振盪(しんとう)してから実験に供した。電着温度は特に指定のない限り室温(17~21℃)である。

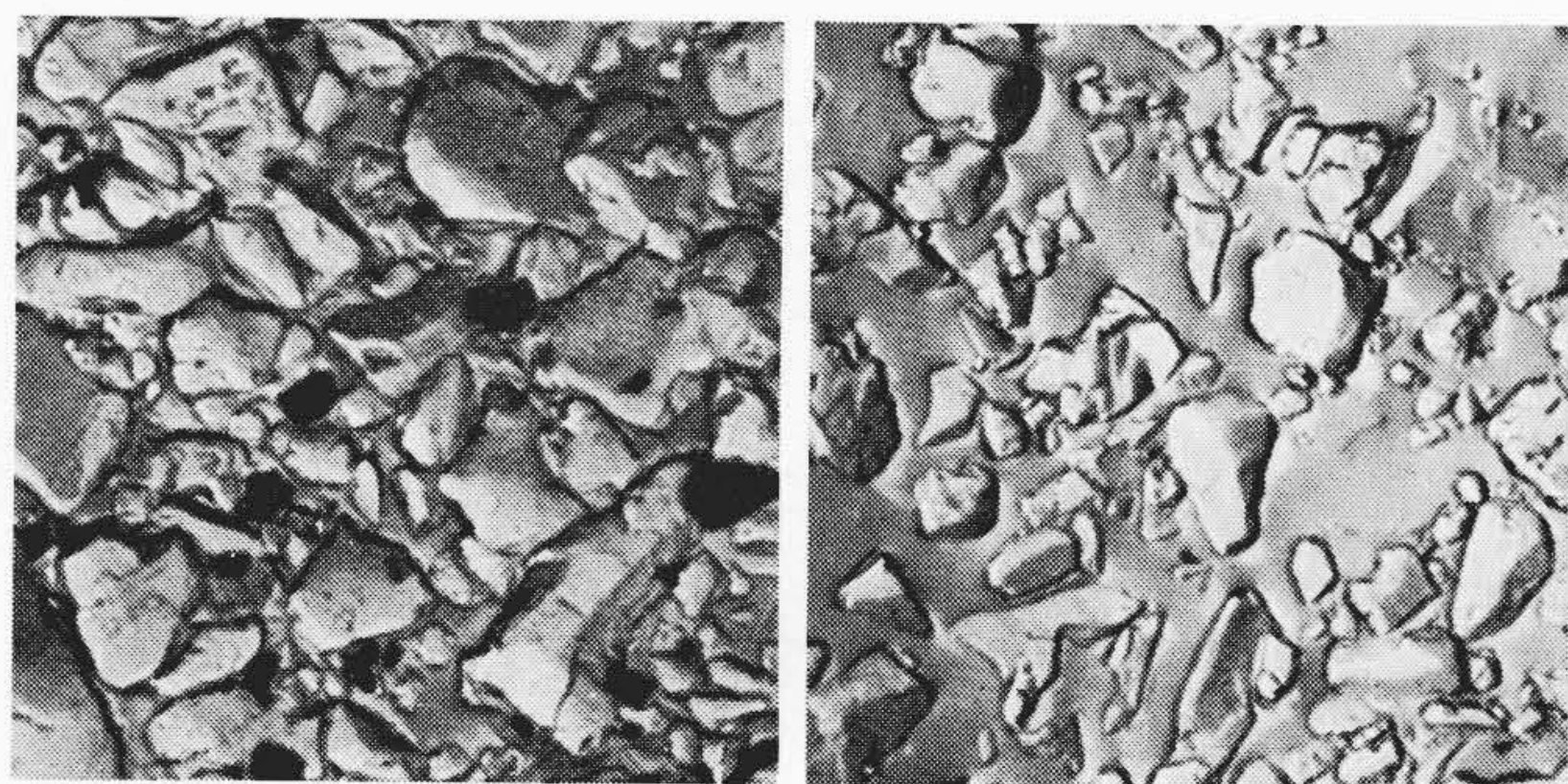
3.1 アルミナ種の影響

3種のアルミナの界面動電位には表1に併記したとおり、かなり



アンドレアゼンピペット法
水の密度 0.999
水の粘度 0.0112 ポイズ
アルミナ密度 3.7
分散剤 ヘキサメタリン酸ソーダ (0.03%)
粒子濃度 3.0 g/280 cc
温度 17~18°C

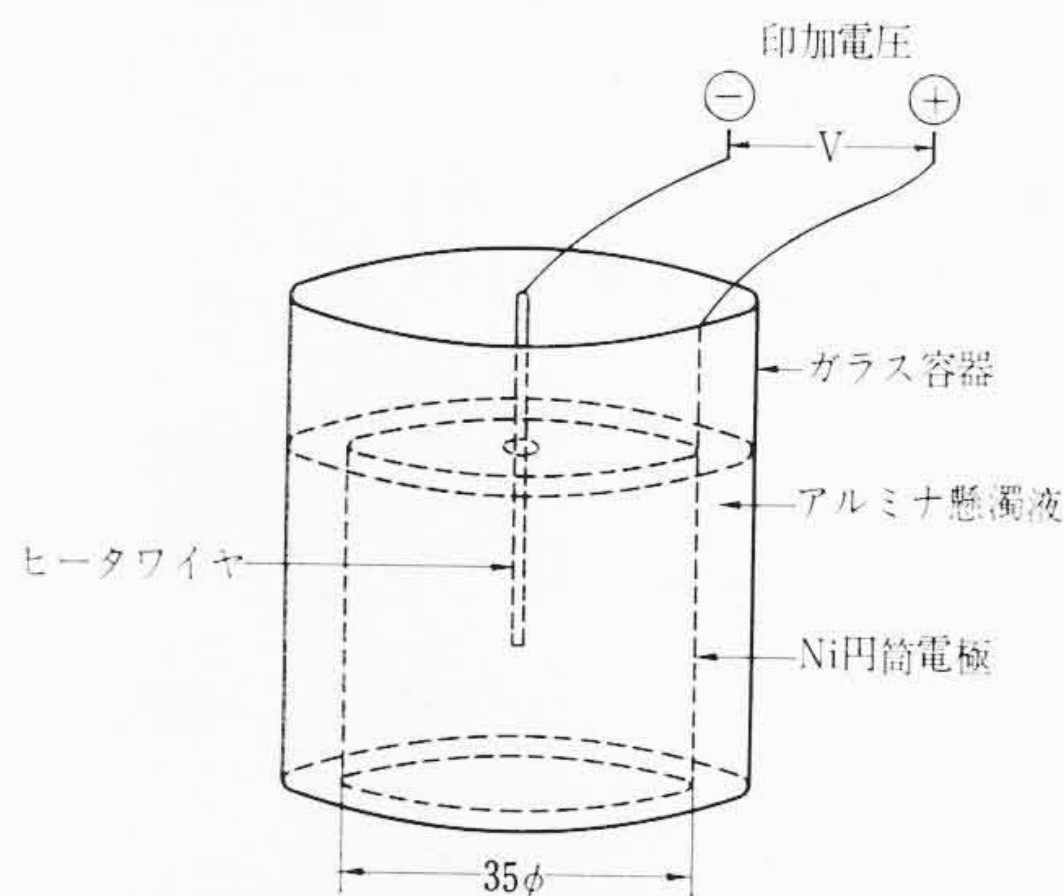
図1 供試アルミナの粒度分布



(a) A-1 (再焼成なし)

(b) A-3 (1,200°C 再焼成)

図2 供試アルミナの電子顕微鏡写真 (×5,000)

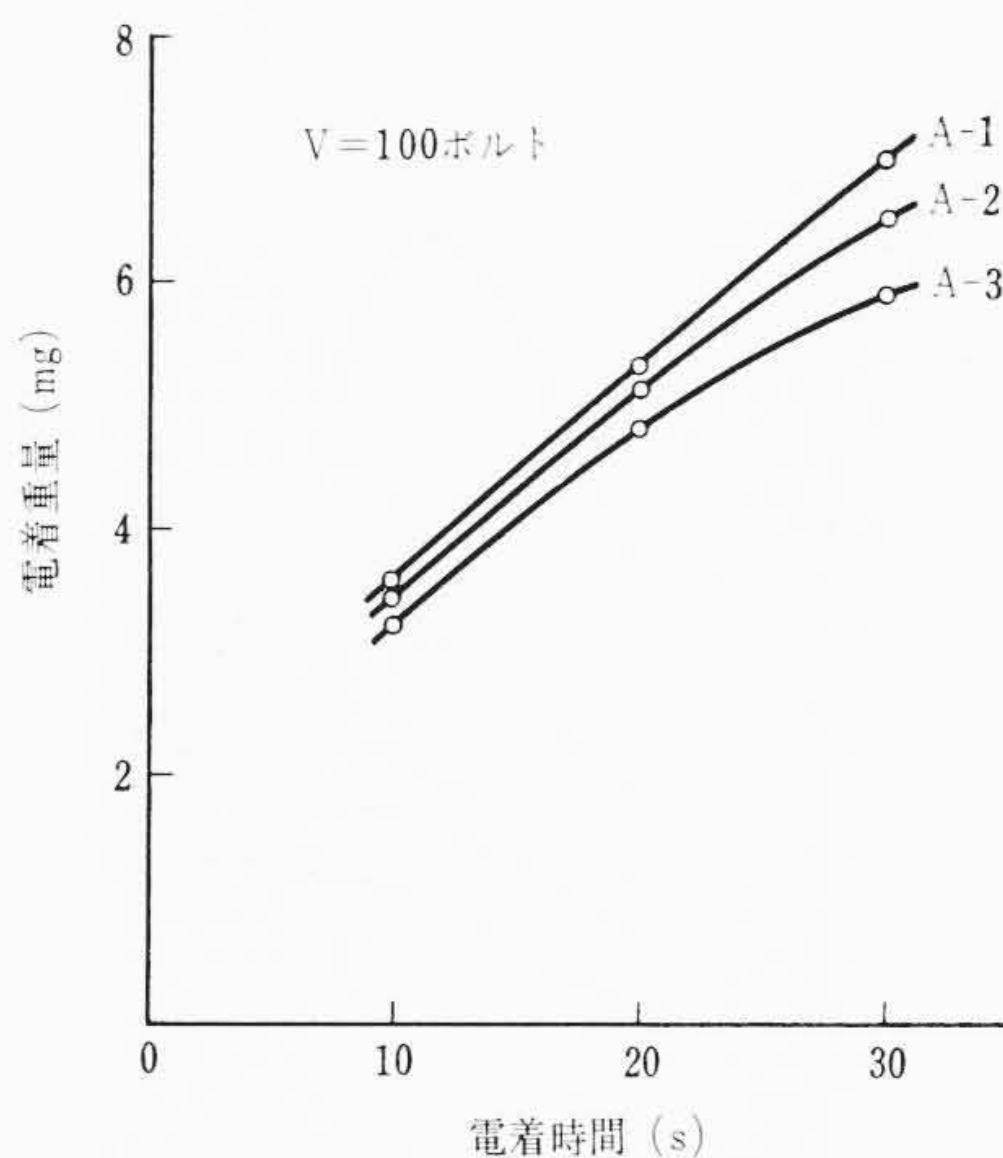


本懸濁系の場合アルミナ粒子は陰極方向に泳動する。

図3 電着用電極

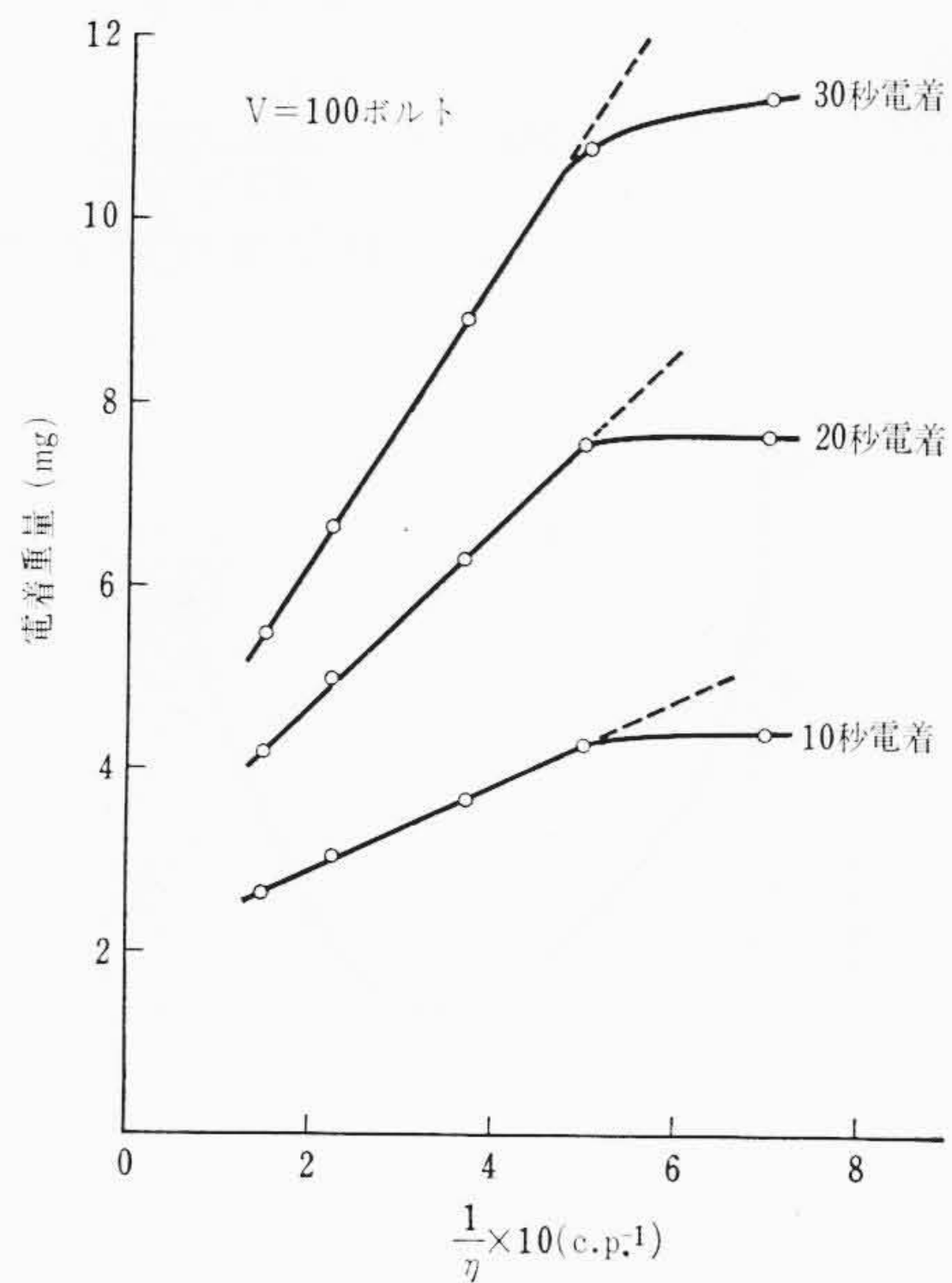
表3 アルミナ懸濁液の組成

分散媒	純水	54g
	エチルアルコール	43g
	Al(NO ₃) ₃	2g
	Mg(NO ₃) ₂	1g
懸濁質	アルミナ	80g



懸濁液：標準組成

図4 アルミナ種による電着性の比較



アルミナ：A-1 懸濁液：標準組成
温度は電子恒温水槽により制御し(±0.1°C),
分散媒粘度はオストワルド粘度計にて実測。

図5 温度の影響

の差があるが、電着重量には図4に示すようにあまり著しい差は認められない。これはアルミナ表面の性質の影響より分散媒中の電解質や酸性度*の影響のほうがより大きくきくためと考えられる**。

3.2 温度の影響

0, 10, 20, 30, 40°C の各温度で電着量を比較したところ、温度が高いほど電着量が増大することがわかった。温度が高くなると分散媒の粘度 η が低下するためと考え $1/\eta$ と電着量との関係を求めたところ図5を得た。この結果から 30°C までは Helmholtz の式が成立するが、さらに高温になると飽和の傾向を示すことがわかる。これは吸着イオンの脱着による界面動電位の低下があらわれてくるものと考えられる。

3.3 粒子濃度の影響

表3のアルミナ濃度を基準とした相対濃度と電着量との関係は、図6に示すとおりで濃度とともに電着量が増大する。本来なら(1)式に示すように原点を通る直線になるはずのものであるが、実際は高濃度領域では粒子間の凝集、構造の形成などが起こり泳動運動に対する抵抗となり、その結果図のような曲線になるものと考えられる。

* 硝酸塩の加水分解の結果分散媒のPHは3.5~3.7である。

** 非水系の場合は表面の性質が著しい影響を示す(その2で詳述)。

3.4 分散媒組成の影響

図7は電着時間30秒における電着量を組成に対しプロットしたもので、この結果から、Al(NO₃)₃が多い場合一般に電着量が小さくMg(NO₃)₂とともに漸増するが、Al(NO₃)₃が少ないとMg(NO₃)₂に対し極大値を示すことがわかる。図8は電解質量が一定でアルコール量を変えた場合の結果であるが、アルコール40%付近に電着量の最も小さい点のあることがわかる。このような分散媒組成による電着効率の変化を説明するには、少なくとも分散媒粘度(η)、誘電率(D)、界面動電位(ζ)を実測し粒子界面での電気二重層の内容を知る必要がある。しかしながら実際の分散媒組成に近い状態では液の導電性が大きいので D が求められず、また ζ を得るための流動電位の絶対値が小さくなり正確なことを求めることが困難である。ただ η の測定においては、電解質の濃度による分散媒の粘度変化はわずか2.2~2.5CPであるが、(アルコール/水)の比が変わると、アルコール量約40%をピークとして0.9~2.4CPと大きく変わり、(アルコール/水)の比は η を通して電着効率に寄与しているものと考えられる。

3.5 電圧依存性

温度、粒子濃度、分散組成をパラメータとして40~120Vの範囲にわたって電着量の変化を求めた。図9は温度を変えた場合の結果で、0~30°Cでは電圧とともに電着量も増加するが40°Cになると

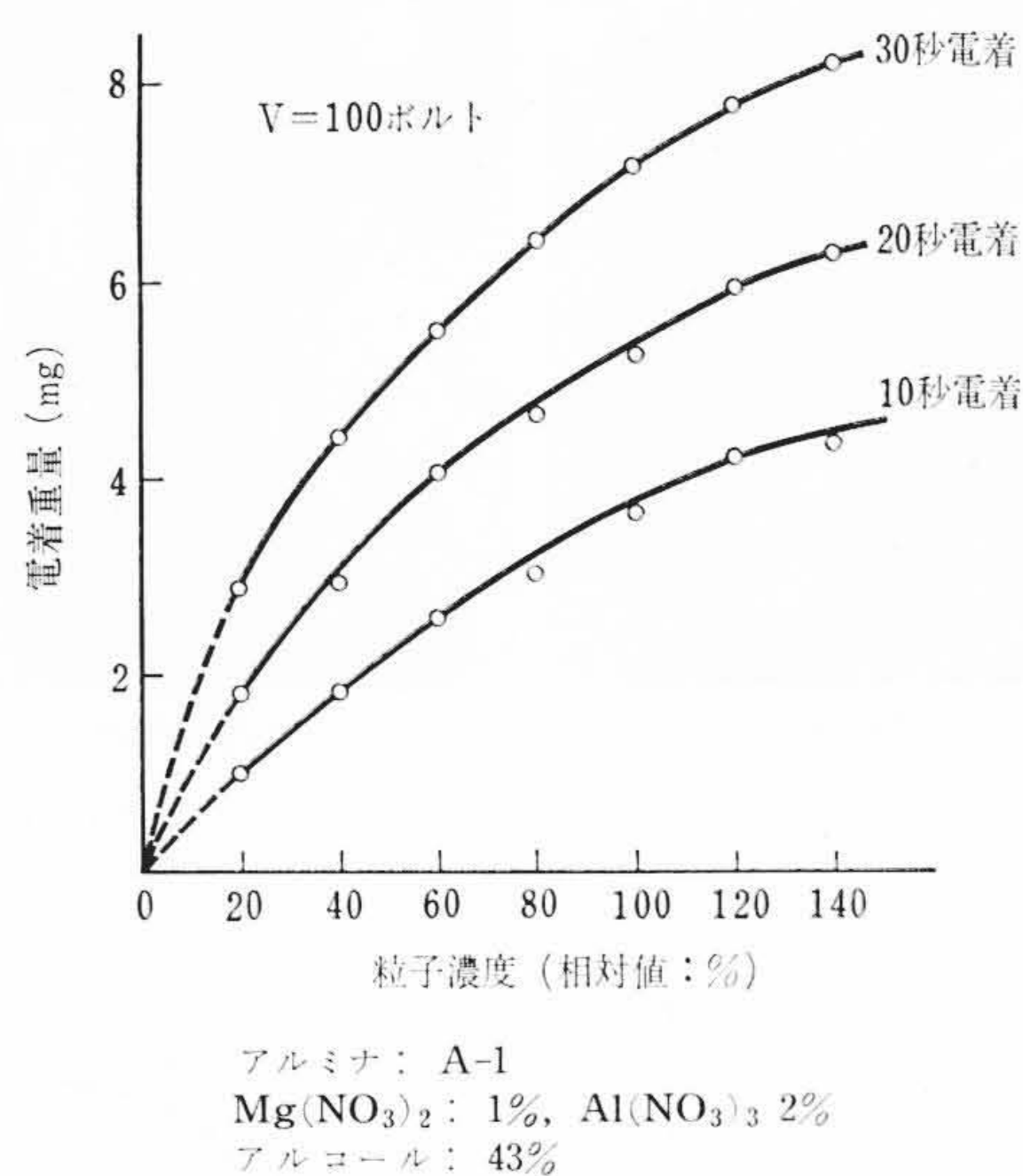


図6 粒子濃度の影響

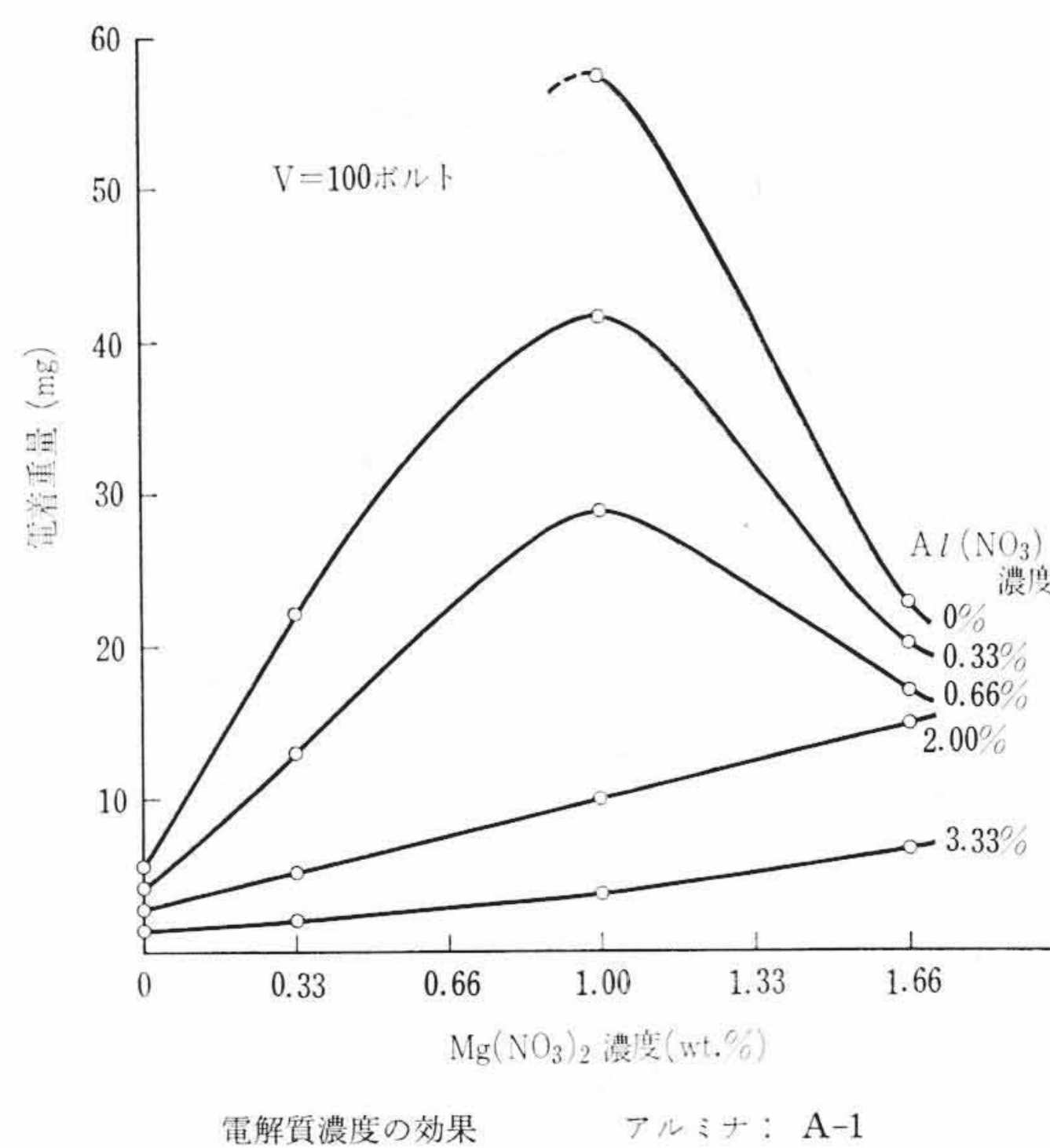
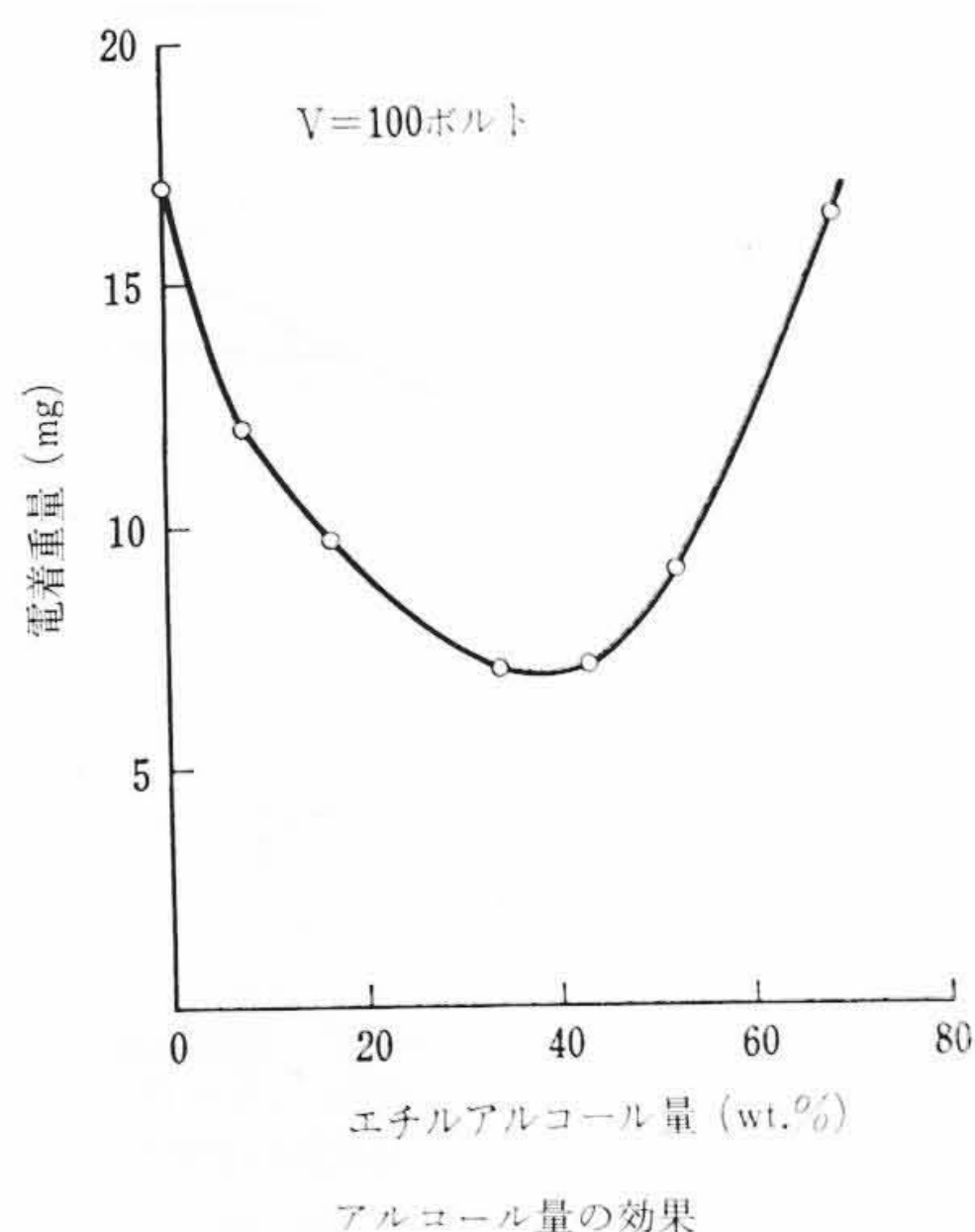
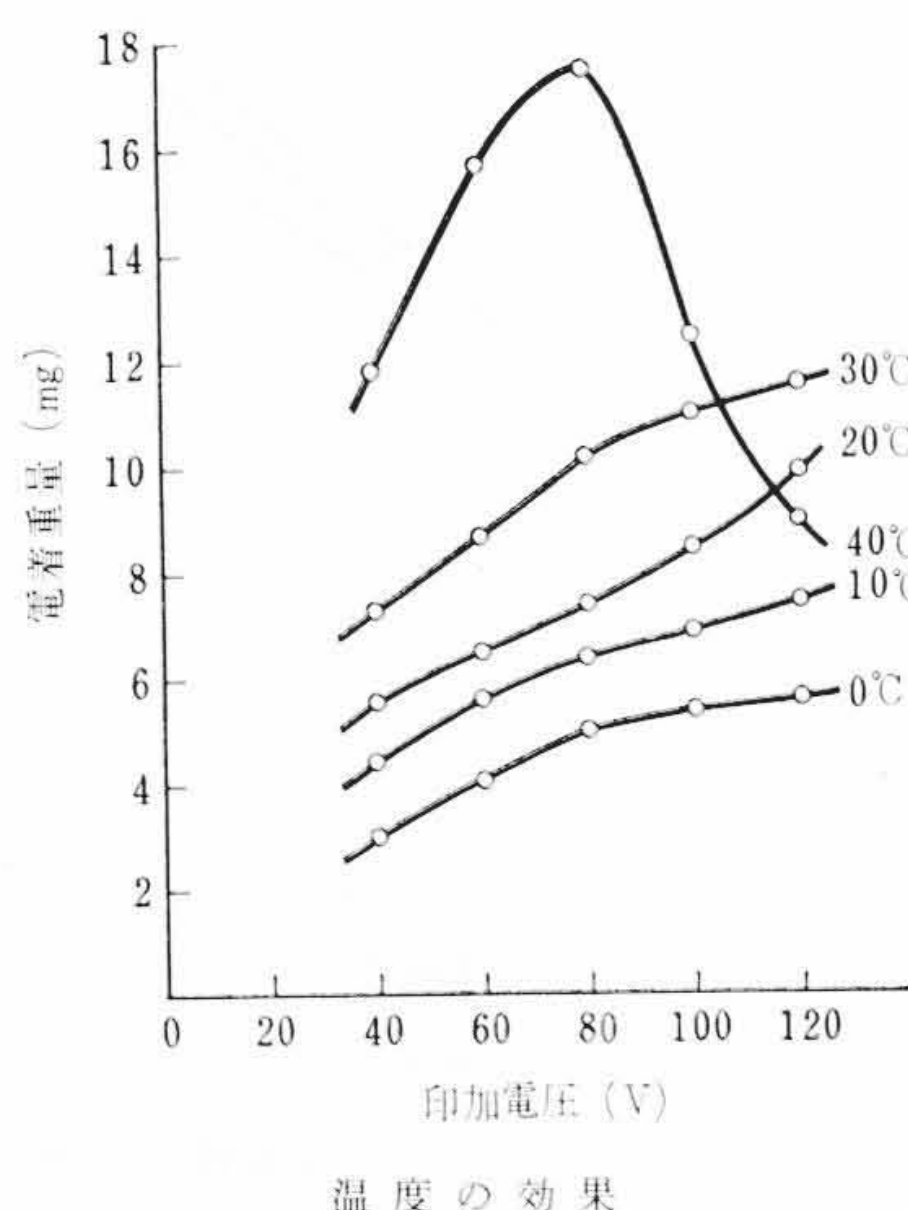


図7 分散媒組成の影響 (1)



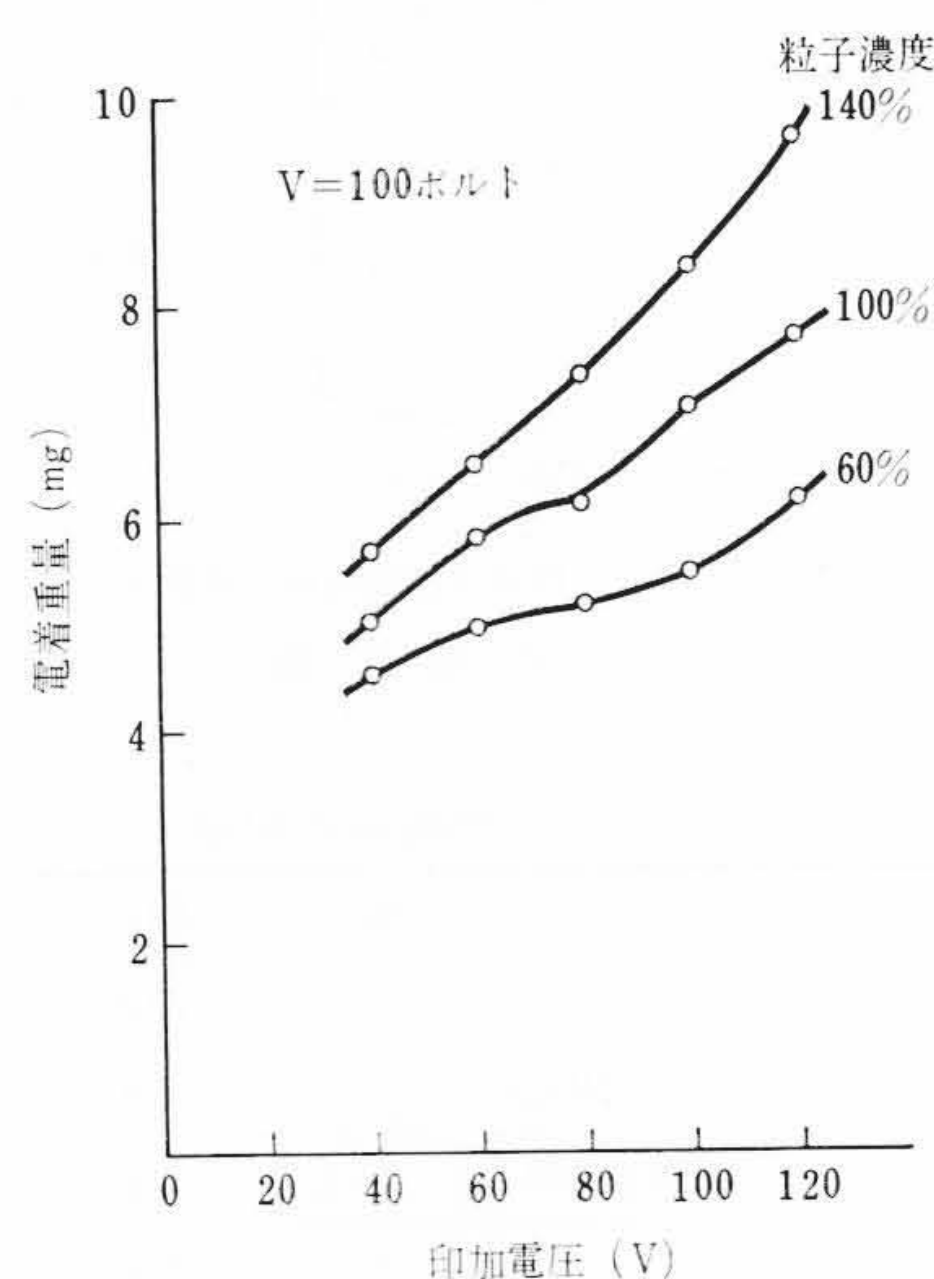
アルミナ: A-1
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: 1%, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: 2%

図8 分散媒組成の影響 (2)



懸濁液: 標準組成 アルミナ: A-1

図9 印加電圧の影響 (1)



懸濁液: 標準組成 アルミナ: A-1

図10 印加電圧の影響 (2)

高電圧ではかえって減少している。図10の粒子濃度との関連からはとくに特異な現象は認められない。図11の分散媒組成を変えた場合の結果では、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ が少量の場合電圧とともに電着量は増すが、多量の場合には高電圧でかえって電着量が減少する。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 量によっては顕著な傾向の変化は認められない。図12のアルコール量を変えた場合ではアルコール量が少ないと電圧増大とともに電着量が減少する。一般に印加電圧が増すと電界強度も増すので、電着量は単純に増加すると考えられるが実際は上述のように複雑に変化する。これは Helmholtz の泳動式に示された因子以外にも電着を規制する重要な因子があるためで、たとえば電極におけるガス発生は電着を阻害する最大の因子と思われる。図9の温度をパラメータにした場合でも温度が高いほどガスの逸脱が容易であり、ガス発生を増大する電圧の増加はかえって電着量を減少させる結果になると考えられるし、またアルコール含量の多いほどガス発生が抑圧されると考えれば、図12の結果も説明することができる。電解質濃度により電流が決まると考えられるので、一般には高濃度ほどガス発生が起こりやすい。図11に示した $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ が多い場合の電圧による異常もガス発生によるものと考えられる。

3.6 電着電流の減衰

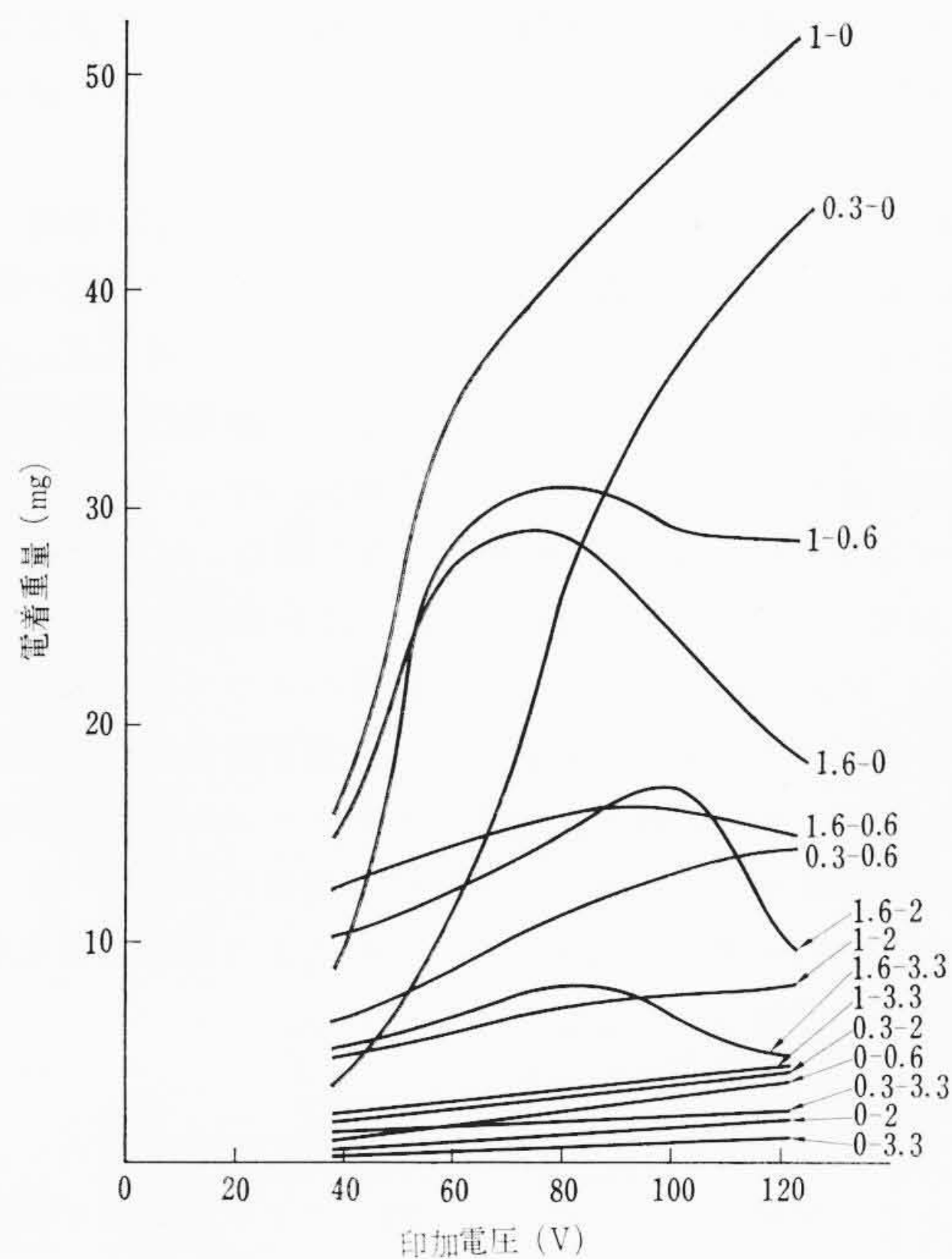
定電圧で電着する場合、電着時間の経過とともに浴電流はしだいに減少してくる。凝析層がアルミナのような絶縁物層であるためと考えられる。

3.6.1 懸濁液中での電流測定

3.5と同様に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の量を種々変えて電着を行ない、その間の電流をレコーダで記録した。最初急激に減衰し組成ごとに一定の電流値に落ち着く傾向が認められた。表4は初期(i_0), 30秒後(i_{30}), 60秒後(i_{60})の結果をまとめたもので、一般的傾向として $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の増加とともに i は大きくなるが、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ によってはあまり判然とはしないが減少の傾向が認められる。この場合電解質である $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ のいずれが増しても液の導電率が增大するのに対し、電着電流が $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 量によって増加しないのは、凝析層の抵抗値が分散媒組成によって変わるためと考えられるのでその抵抗値を求めてみた。

3.6.2 凝析層の電気抵抗値

電流値の測定から(3)式により一定時間後の凝析層の抵抗値 r が求められる。



電解質濃度の効果
アルミナ: A-1 アルコール量: 43 wt. %
図中の数字はたとえば 0.3-0.6 は $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0.3%,
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.6% の濃度組成を示す。

図 11 印加電圧の影響 (3)

表 4 懸濁液組成と電着電流の減衰 (単位 mA)

Al (NO_3) ₃ %	Mg(NO_3) ₂ %			0			0.33			1.00			1.66		
	電流			i_0	i_{30}	i_{60}	i_0	i_{30}	i_{60}	i_0	i_{30}	i_{60}	i_0	i_{30}	i_{60}
0	<0.1	<0.1	<0.1	28	8	7.5	62	26.5	23.5	76	30	30			
0.66	1.7	0.6	0.6	23	5	4.5	79	19	15	75	20	19			
2.00	3.8	0.9	0.7	12	1.7	1.5	63	15	12	84	33	32			
3.33	5.5	0.8	0.8	9.5	1.5	1.1	28.5	6	5	53	18	15			

表 5 凝析アルミナ層の電気抵抗 ($\text{k}\Omega/\text{mm}$)

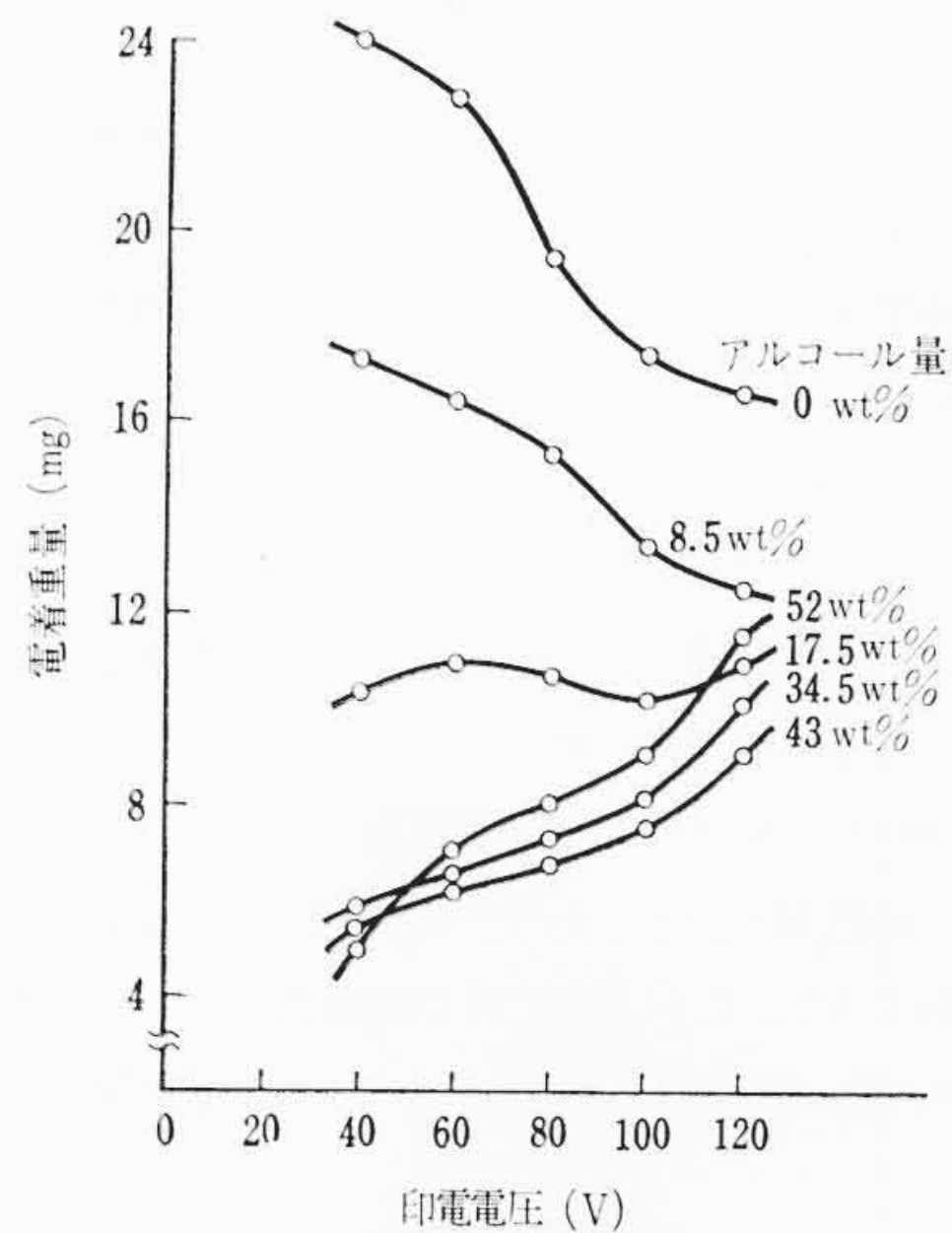
Al(NO_3) ₃ %	Mg(NO_3) ₂ %		0	0.33	1.00	1.66
	電阻					
0	—	—	—	—	3	4
0.66	722	48	8	13		
2.00	880	330	21	5		
3.66	1,900	825	80	16		

いずれも 30 秒後の値

$$r = \left(\frac{1}{i_t} - \frac{1}{i_0} \right) V \dots \dots \dots (3)$$

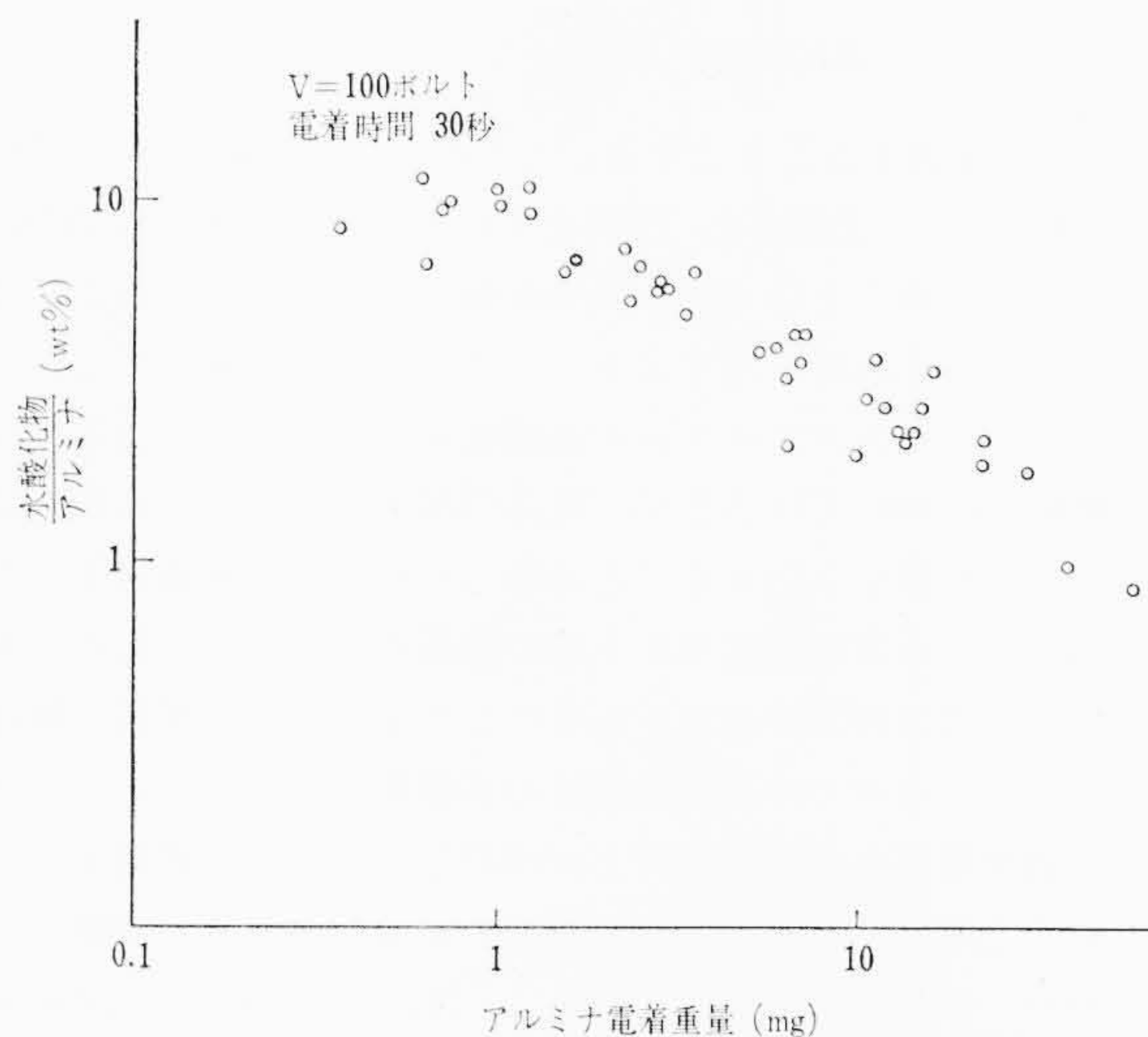
ここに, V : 印 加 電 圧 i_0 : 初 期 電 流 値 i_t : t 秒後の電流値

実際は分散媒組成により電着効率が異なるので凝析層の厚さを実測し単位厚さ当たりの抵抗値を求め表 5 を得た。この結果から一般的傾向として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の増加とともに抵抗値が増大し, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の増加により減少することがわかる。組成による抵抗値



アルコール量の効果
アルミナ: A-1 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: 1% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: 2%

図 12 印加電圧の影響 (4)



分散媒組成を変えた試料をまとめたもの

図 13 アルミナ電着量と含有水酸化物量

のこのような変化は, 凝析層の内容 (疎密度, アルミナ以外の成分の凝析) が組成により変わることを意味し, 次項でさらに検討を加えるが, 組成による電流値の変化は, たとえば $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ による電流の増大は, 液の導電率の増加と凝析層の抵抗値の減少の結果であり, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ による電流の減少は, 液の導電率が増加しても凝析層の抵抗値が増大したための結果と考えられる。

3.6.3 分散媒中の電流測定と水酸化物の析出

アルミナを含まない分散媒溶液についても同様の方法で電流を測定したところ, 懸濁液の場合と同様に時間とともに i が減衰することがわかった。これは溶中より電極の表面をおおうような絶縁性の析出物のあることを意味することになり, 顕微鏡観察の結果ごく微量ではあるが析出物を認め, X線回折により $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ であることを確かめることができた。結局, 電着層はアルミナ粒子間げきにこれら水酸化物を含む凝集体とみなし得るわけで, 懸濁液中での電流の減衰もこれら析出水酸化物にその一因があると考えられる。実際の電着塗布においては, アルミナ層の機械的強度などとの関連から電着アルミナとこれら析出水酸化物との量比を知ることが重要になる。

図 13 はアルミナの電着重量と化学分析により実測した水酸化

