

電子管ヒータ絶縁アルミナの電着塗布 (その2)

Electrophoretic Deposition of Alumina Powders on the Heater-wire of Electron Tubes (Part 2)

— Deposition from Non-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、非水系懸濁液からの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、微量水分の影響、懸濁液組成、溶剤の種類などの基本因子と電着量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

電子管ヒータに絶縁用アルミナを塗布する場合、材料の使用効率が良く、塗布層が均質で密になることから電着法が古くから使用されている。この電着用懸濁液には、無機電解質の水溶液を分散媒とした水溶液系のものと、ニトロセルローズのような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がある。本報は水溶液系懸濁液につき詳述した前報⁽¹⁾に引続き、非水溶液系懸濁液を用いた場合の実験結果の一部をまとめたものである。

2. 実験の内容

一般に無機粉体と有機溶媒とから成る懸濁液は粒子表面の性質によりその特性が変わりやすく、また微量水分、電解質の混入は実験結果に著しい影響を与えるため⁽²⁾⁽³⁾、試料の調製、実験操作には水溶液系のもの以上の注意が必要である。本実験では有機溶媒としてメチルイソブチルケトン(MIBK)と各種助溶剤、添加高分子としてニトロセルローズ(NC)を用いた懸濁液につき検討を加えた。

2.1 実験の方針

電着という現象は、懸濁液内における粒子の電気泳動と、電極における粒子の凝析との二過程から成立しており、その両方についての検討が必要である。泳動を規定する因子としては、粒子の界面動電位(ζ)、分散媒の粘度および誘電率、粒子濃度、印加電圧などが考えられる。ここで特に問題となるのはζであり、その値はアルミナ粒子の表面状態、溶媒およびNCの吸着、微量水分、電解質の吸着などに左右されるので本質的にはζの内容解明が必要になる。また電極表面への凝析を規定する因子は、凝析の機構が解明されていないので確定的とはいえないが、一部の報告⁽⁴⁾にあるように、凝析が電気二重層間の斥力とファンデルワールス的引力とより成る斥力ポテンシャルの極大値と、電界強度との関係で決まるものとしてもやはりζを考えなくてはならない。特に本実験の場合のように高分子を併用すると、高分子の吸着状態という定量しがたい問題が付随してくるためζの内容解明はいっそう困難になる。そのため本実験では、微量水分、分散媒組成、助溶剤の種類などの電着量への影響を調べる実用的なデータの集積を主としたが、実験結果についてはζと直接関連を有する泳動速度の実測を通して若干の考察が加えられるよう配慮した。

2.2 試 料

溶 媒: MIBK (主溶剤), エーテル, そのほか (助溶剤)

NC: H-30 ニトロセルローズ

アルミナ: 900メッシュの α - Al_2O_3 で、これは電融後粉碎し、酸洗、水簸(すいば)分級を行なっただけのもの。この

表1 アルミナ懸濁液の組成

分散媒	MIBK (主 溶 剤)	520 cc
	エチルエーテル(助溶剤)	80 cc
	NC (添加高分子)	8 g
懸濁質	アルミナ	320 g

表2 各試料の含有水分量 (K. F. 法)

試 料	乾燥および保管方法	水分量
アルミナ	150±5°Cで20h以上乾燥後シリカゲル入りデシケータに保管	0.4 mg/g
MIBK	試 薬 瓶 密 栓	0.5 mg/cc
エーテル	試 薬 瓶 密 栓	0.9~1.0 mg/cc
NC	85±5°Cで8h以上乾燥後シリカゲル入りデシケータに保管	4 mg/g

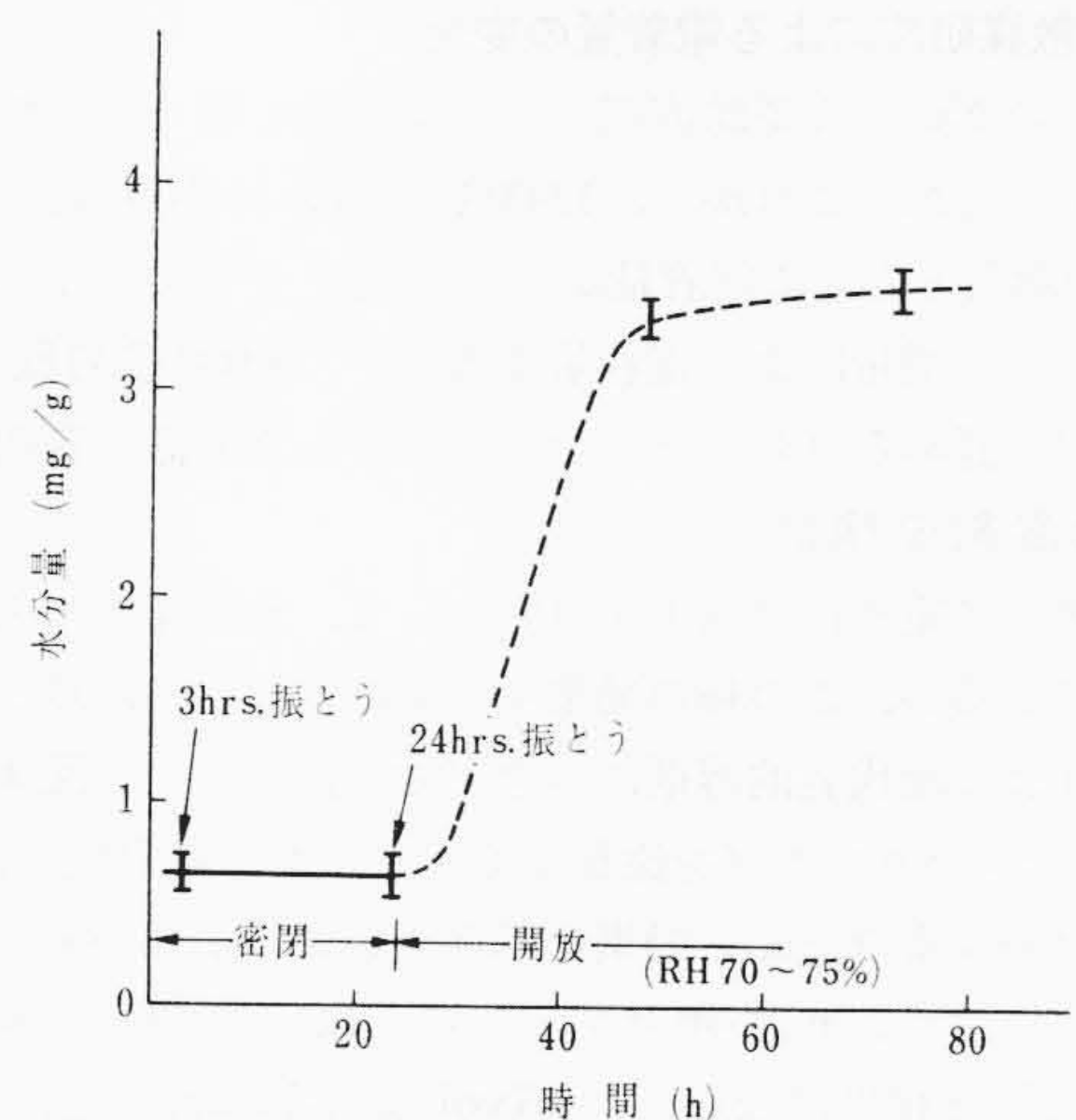


図1 懸濁液の放置による増湿

ままではほとんど電着性がないので、各種の表面処理を行ない電着性を改善して実験に供した。

2.3 電着用電極、装置、そのほか

電着電源としては0~1,000V (1 A)の直流電源を用い、電極を前報⁽¹⁾と同じく円筒形とし、電着重量の測定にはねじりばかりを用いた。

3. 電着実験結果

アルミナ懸濁液の標準組成は表1のとおりで、分散媒にアルミナを投入後24時間振盪(しんとう)してから実験に供した。

3.1 懸濁液含有水分量と電着量

3.1.1 水分の定量

水分量の影響を調べる前に、懸濁液に含まれる微量水分を定量

* 日立製作所茂原工場

しておく必要がある。懸濁液調合試料であるアルミナ粉、各種溶媒、NCについて所定の乾燥操作を行なったのち、残存水分量をカルフィッシャー (K.F.) 法で定量し表2の結果を得た。これらの試料から標準組成の懸濁液を調合し、密閉振盪した場合と、開放放置した場合とで、どの程度増湿するか調べ図1に示す結果を得た。これから密閉の場合は調合比から計算した値とほぼ同一の水分量を示すが、開放した場合は急激に増湿し、水分量の変化による影響は無視できないことがわかった。そのため電着実験はグローブボックスの中で行なうことにした。

3.1.2 水分量による電着量の変化

分散媒に所定量の水を加え、かくはんにより溶解してからアルミナを加え懸濁液とした。アルミナ

試料は、無処理、1,000℃焼成処理、H₂SO₄処理、NaNO₃処理、の4種*とし、各試料の水分量をあらかじめ測定しておき懸濁液として0.7~10 mg/gの範囲になるよう水分を加えた。図2が電着結果であるが、電着に対し最適の水分量のあることがわかる。

これは実用上水分管理の重要性を示唆するものといえる。

3.2 分散媒組成による電着量の変化

分散媒中のNCおよび助溶剤エーテルの量を種々変えて実験し、図3の結果を得た。これから、1,000℃処理、NaNO₃処理いずれもNC濃度の増大とともに電着量が急激に減少すること、NaNO₃処理ではエーテル増量により電着量は増すが、1,000℃処理のものにはその傾向が認められぬこと、などの興味ある関係が判明した。

3.3 助溶剤の検討

標準組成では電着性の向上を目的として、分散媒の一部にエーテルを用いているが、この種の効果を示す溶剤をさらに見いだすため表3に示すような代表的溶剤につき実験を行なった。図4に示す結果から、メチルセロソルブを添加するとまったく電着性が消失し、メチルアルコールもほとんど効果を示さないことがわかる。15 vol.% 添加ではエーテル、n-ヘキサン、トルエン、トリクロールエチレンの間には大きな相異はないが、45 vol.% 添加になると、n-ヘキサンの間には大きな相異はないが、45 vol.% 添加になると、n-ヘキサンがモル%では最小であるにもかかわらず電着性の向上に最も大きな効果を示した。助溶剤の分子種が電着量に対し、このように異なった作用を呈するのは、NCの溶解状態が変わるための結果と思われるので後節で検討する。

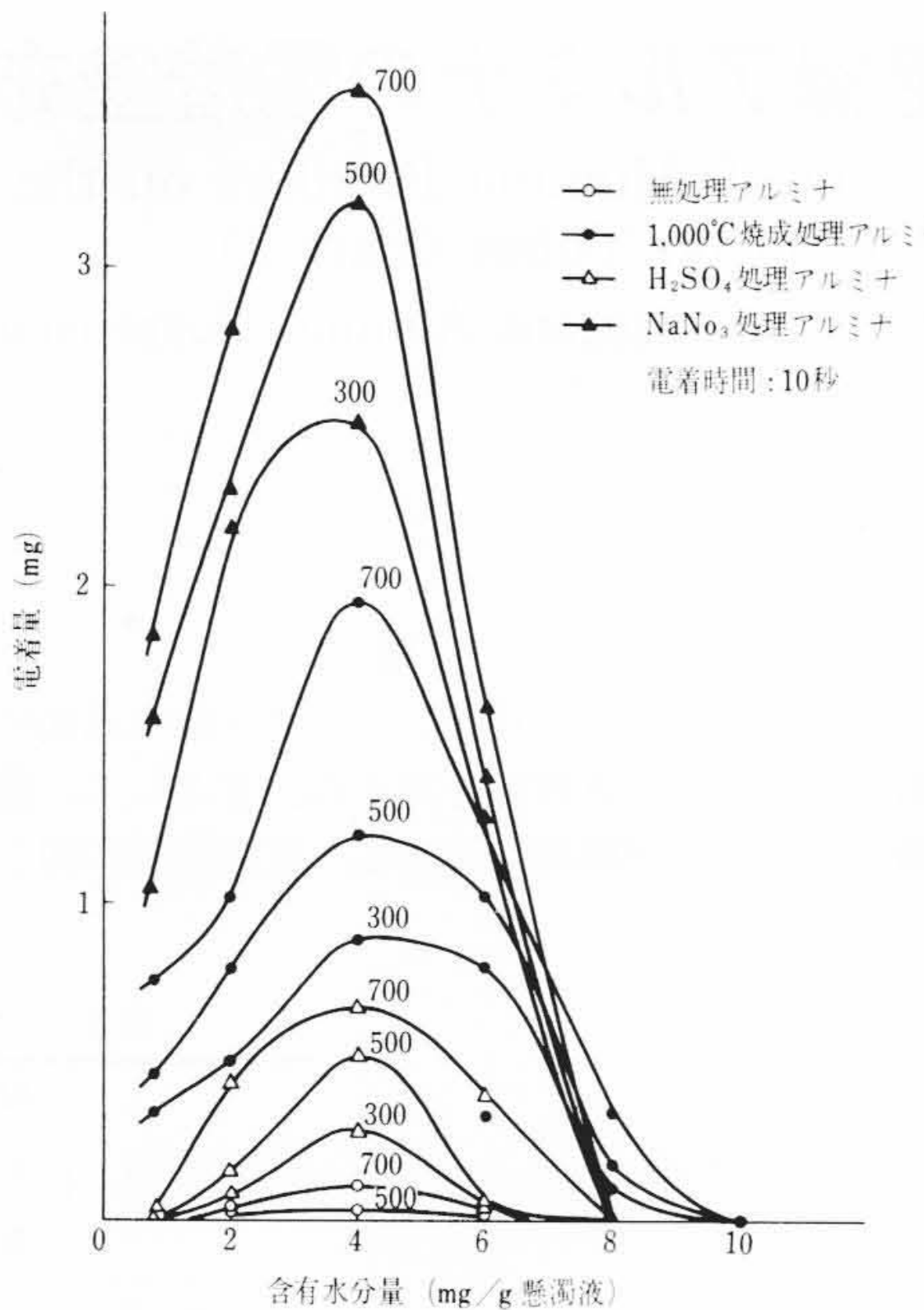
4. 補足実験と考察

上述の実験結果につき、その現象の内容を究明するため若干の補足実験を行ない考察を加えることにする。

4.1 分散媒組成の影響

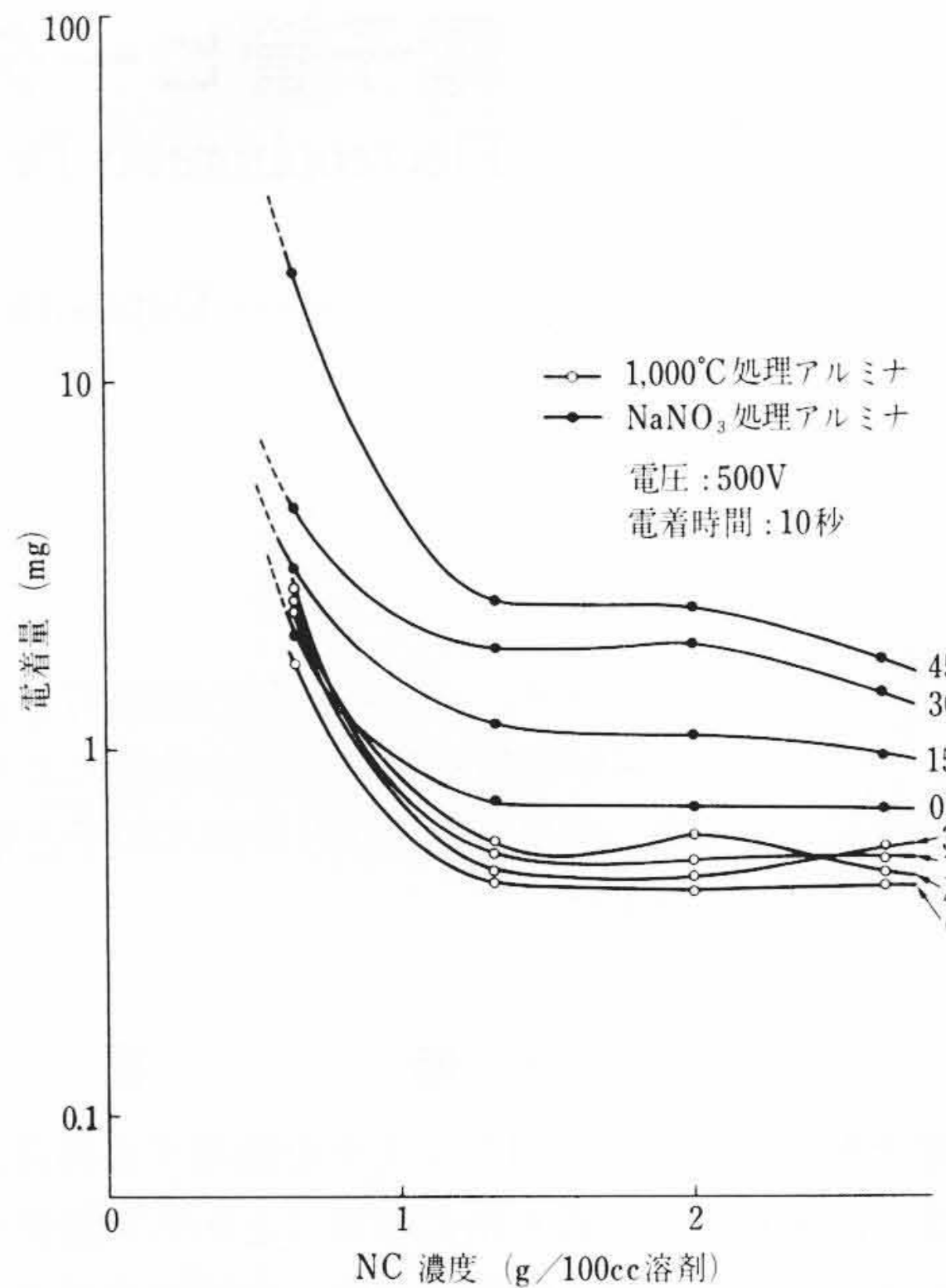
電着はすでに述べたように、電気泳動と電極表面での凝析との二

* 1,000℃焼成処理：1,000℃にて1時間焼成する。
H₂SO₄処理：アルミナに0.05% (wt.) のH₂SO₄を加え150℃にてかくはん乾燥。
NaNO₃処理：アルミナに0.07% (wt.) のNaNO₃を加え150℃にてかくはん乾燥。
いずれも予備実験の結果、無処理アルミナの電着性の改善に効果を示したものである。



(図中の数字は印加電圧を示す。電着量は15mm長さのWワイヤーに付着した重量を示す。)

図2 水分量による電着量の変化



(図中の数字はエーテルの vol.%。無処理、H₂SO₄処理いずれも1,000℃処理と同傾向を示すので図示省略した。)

図3 分散媒組成による電着量の変化

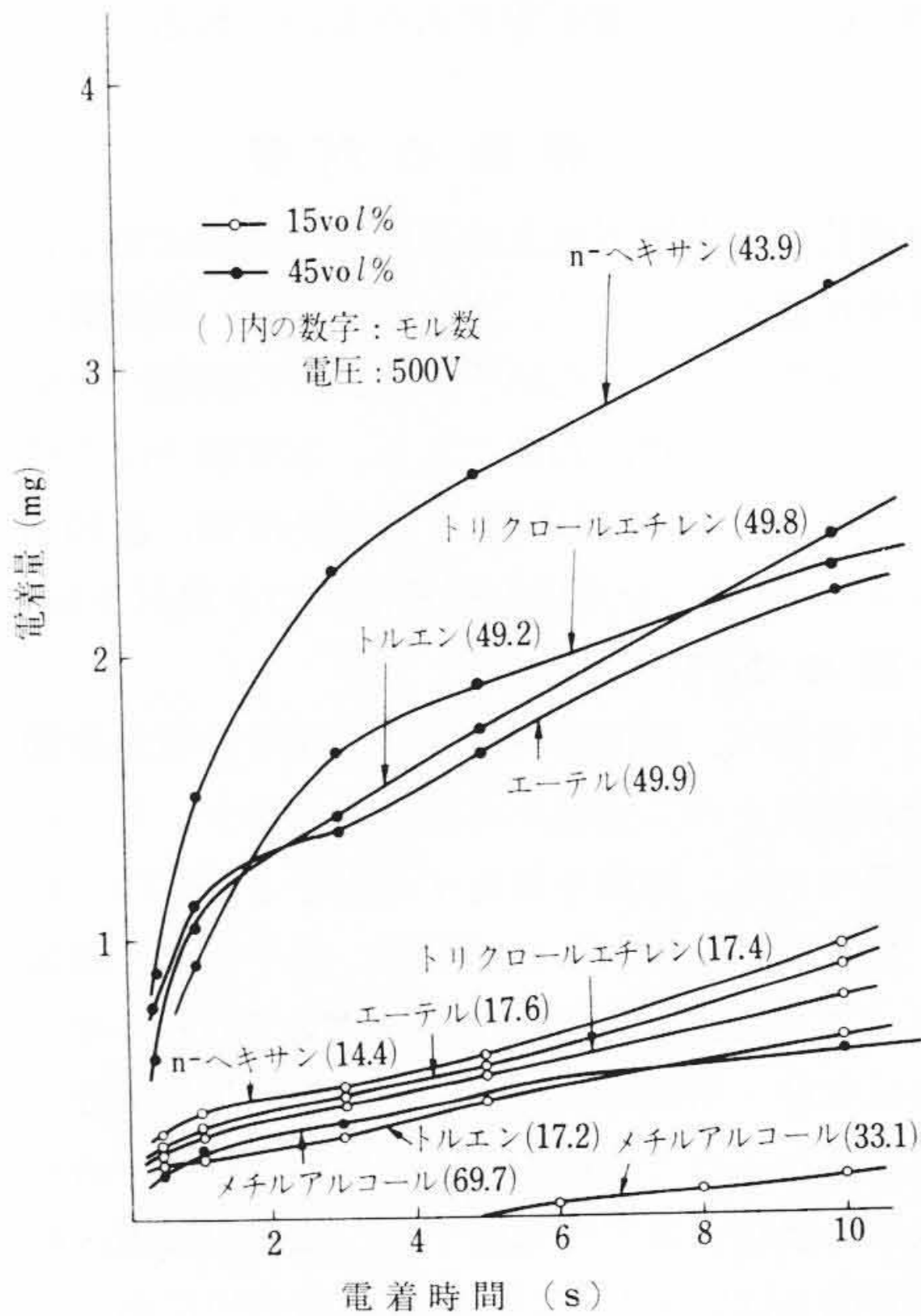


図4 助溶剤種の効果

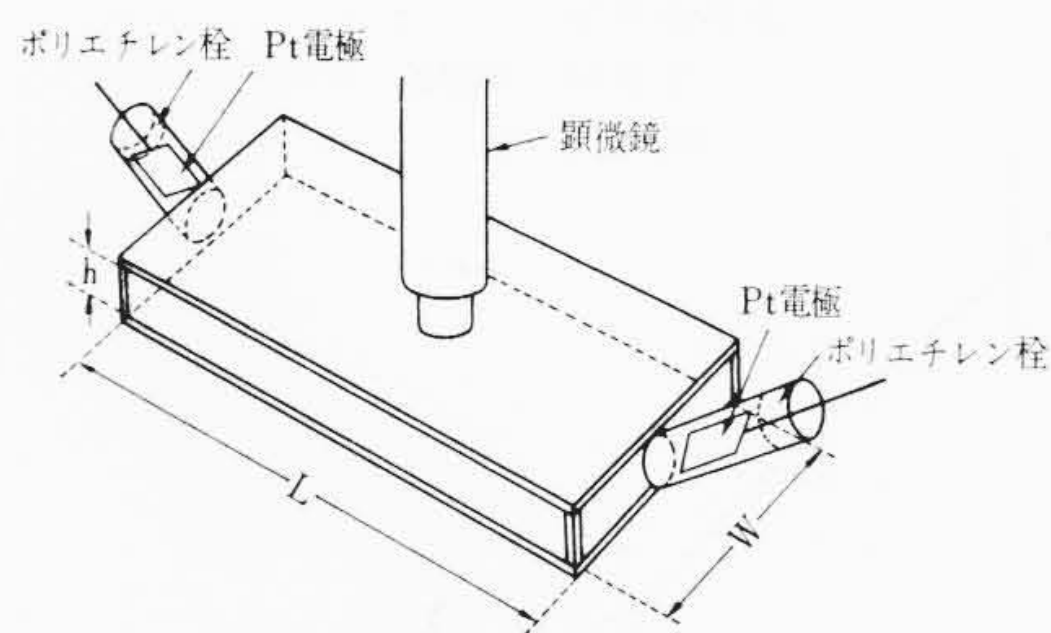
表3 助溶剤の選択

分類	溶剤名 (沸点℃)
アルコール	メチルアルコール (64.7)
アルコールエーテル	メチルセロソルブ (124)
脂肪族炭化水素	n-ヘキサン (68.7)
芳香族炭化水素	トルエン (110)
塩素化炭化水素	トリクロールエチレン (86.9)

面からの考察を必要としており、まず電気泳動速度と分散媒との関連から検討を始めた。

4.1.1 アルミナ粒の電気泳動速度

コロイド粒子の電気泳動速度を求めるセルには各種のタイプがあるが、本実験では測定しやすいフラットセル (flat cell) を用い



(h=1.0mm W=24mm L=75mm)

図5 全石英製フラットセル

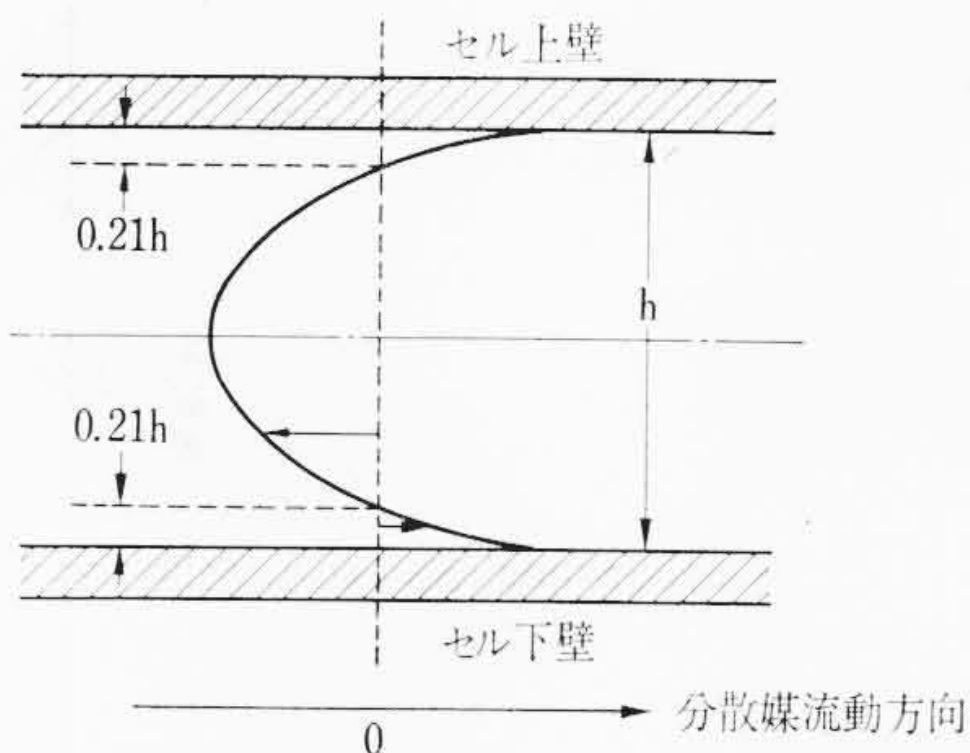
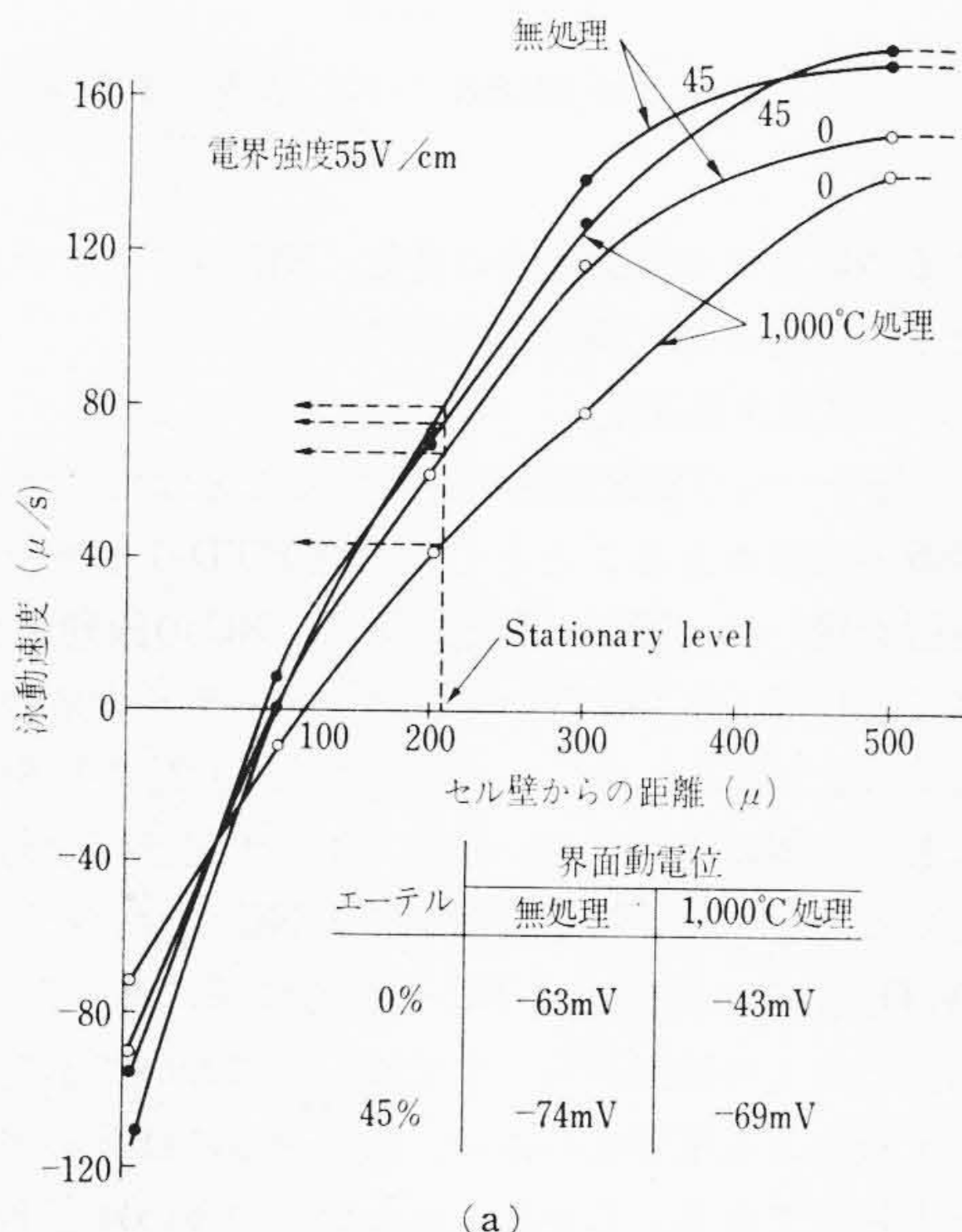
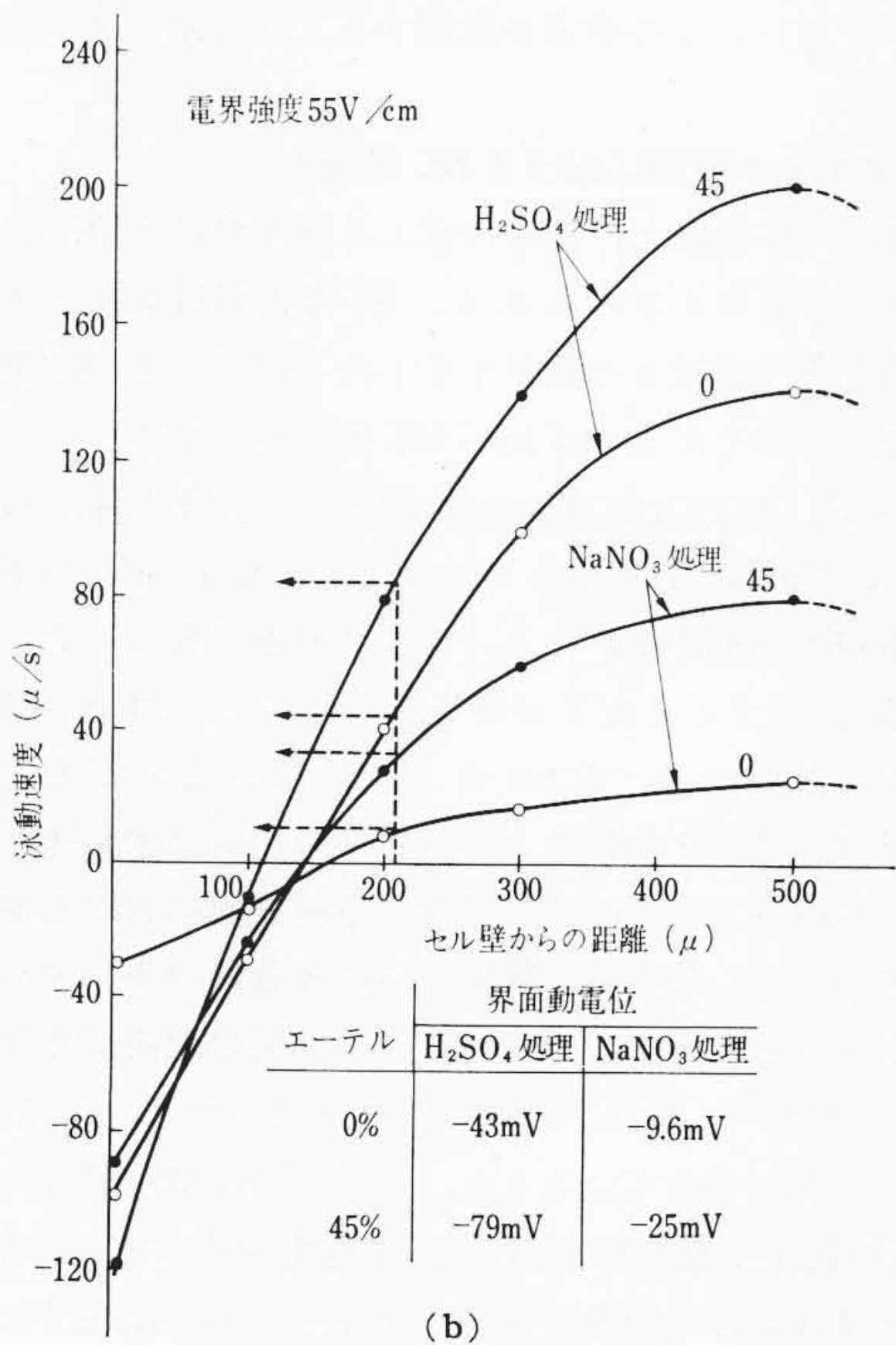


図6 分散媒流動速度とセル深さとの関係

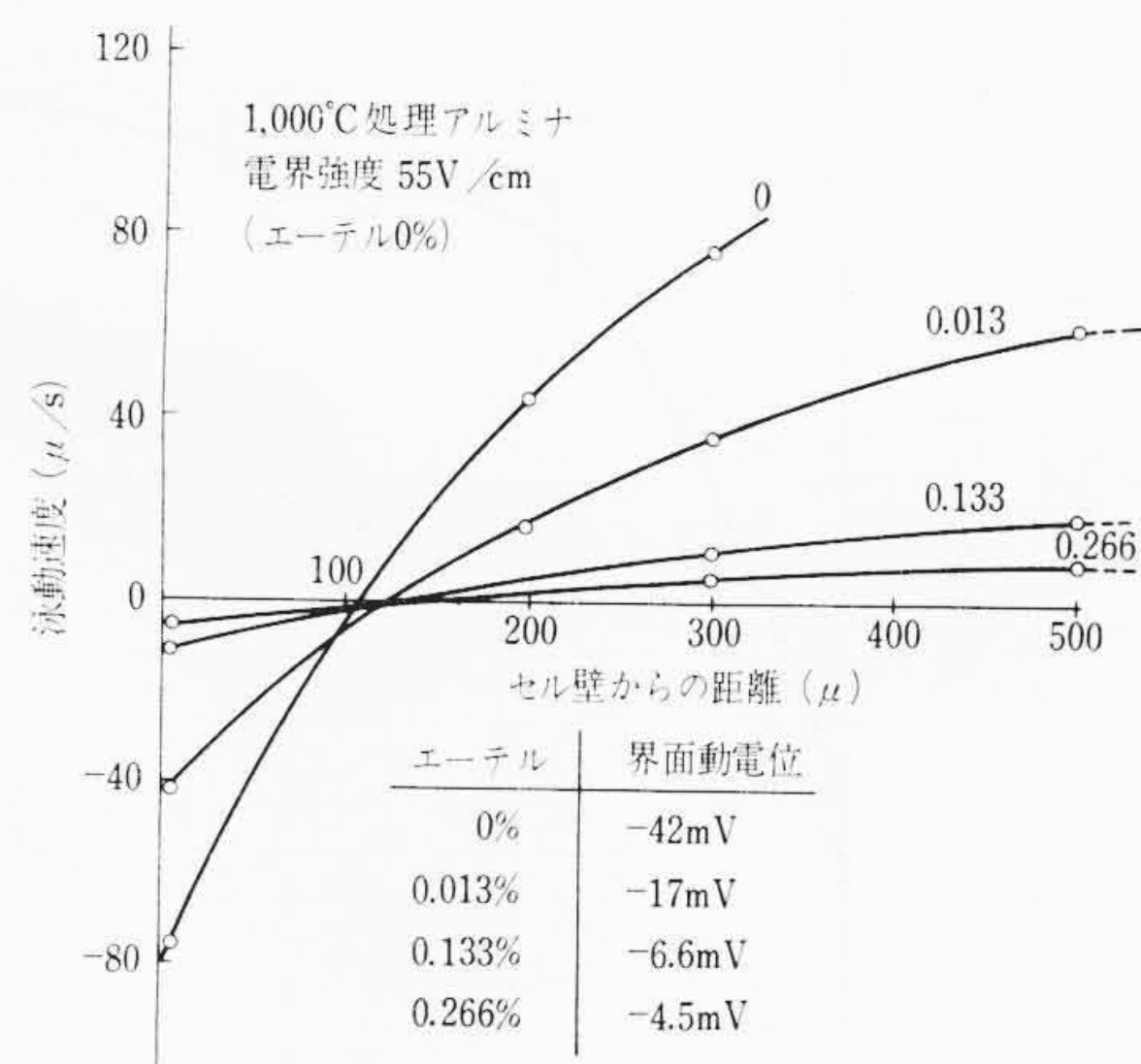


(界面動電位の算出は Helmholtz の式により、粘度、誘電率は実測した。図中の数字はエーテル % を示す。)



(図中の数字はエーテル % を示す)
図7 アルミナの泳動速度

ることとした(図5)。セル定数 (W/h) は 24 で上面と下面との内側には刻印があり、セル内の任意の高さに顕微鏡の焦点を合わ



(a)
(図中の数字は NC の濃度 %)

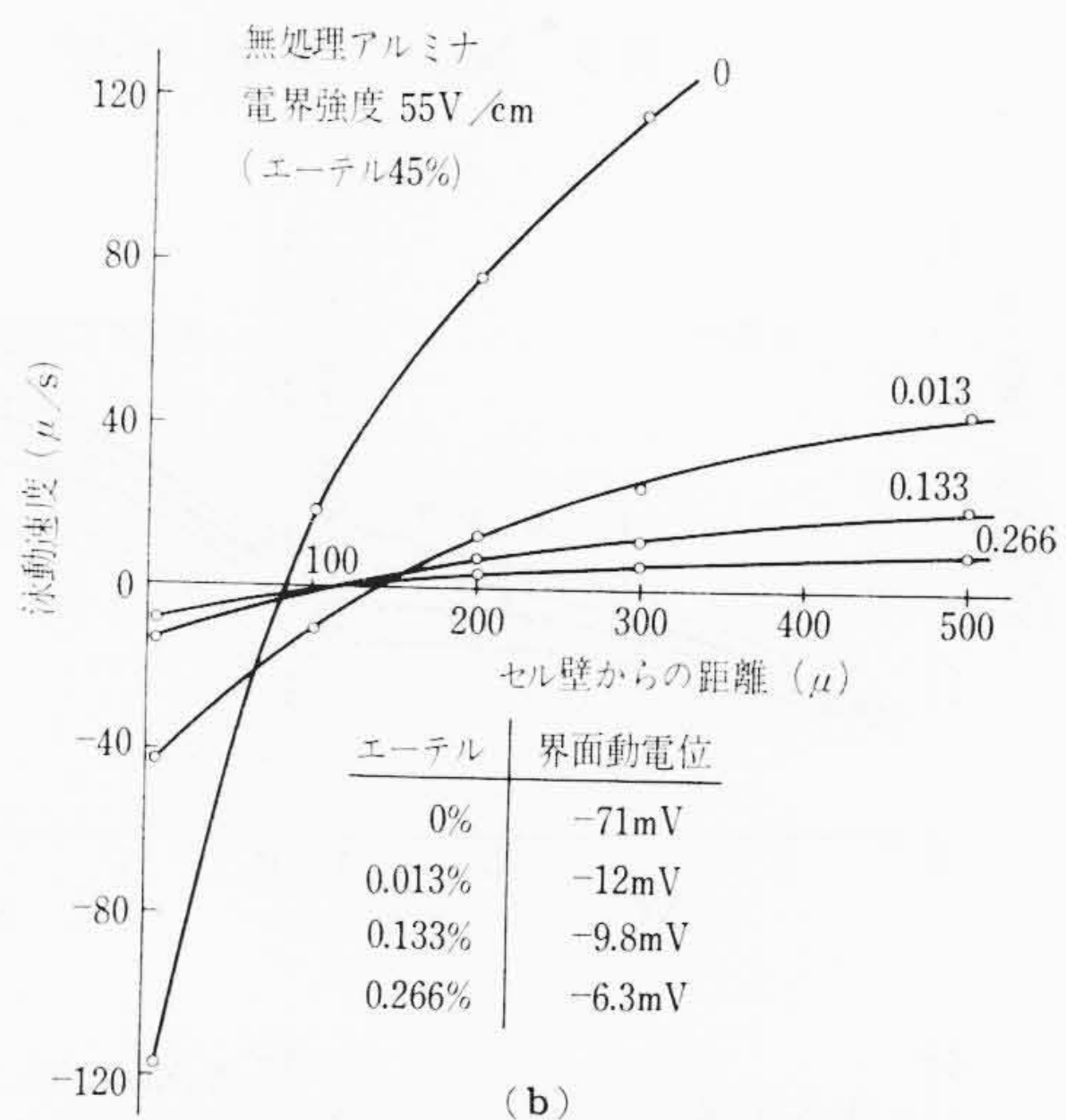


図8 分散媒中におけるアルミナの泳動速度

せることができる。試料液を封入したあと、Pt電極間に電圧を印加し、顕微鏡でアルミナ粒子の泳動速度を求める。この種のセルで注意すべき点は、電圧を印加した場合、セル壁に接した分散媒が電気浸透により運動を起こすので、実測した粒子速度は直ちに真の泳動速度とはならないことである。密閉したセル内の分散媒の運動に関する計算⁽⁵⁾⁽⁶⁾から、上下壁から約21%の距離のところで流体の運動がゼロになることがわかっている。この位置 (Stationary level) での粒子の運動を実測すれば真の泳動速度が得られる。さらにセルの深さ (h) 以外に側壁の影響を考慮して、Komagata⁽⁷⁾ のセル定数 (W/h) と Stationary level との関係を用いれば、セル定数 24 では上下壁より 20% のところが Stationary level になることがわかる。本実験では任意の位置で実測を行ない、図上で Stationary level での泳動速度を求めることにした。

(1) 溶媒中のアルミナ泳動速度 (NC を含まない場合)

図7に実測結果を示す。陽極方向への泳動速度を正とし、セル下壁の内面から中央までの高さ (500 μ) の範囲を示してある。この結果から、いずれのアルミナも負に帯電しており、NaNO₃処理アルミナは 1,000°C 処理、H₂SO₄処理のものに比べ泳動速度が小さいこと、電着性のほとんどない無処理アルミナでもかなり大きい泳動速度を有すること、またいずれのアルミナ種でも、エーテルの多い場合速度が大になる傾向のあることなどがわかった。アルミナ種による電着性の差は泳動速度の大小によるのではなく、むしろ電極表面での凝析の難易によるものであることが推定

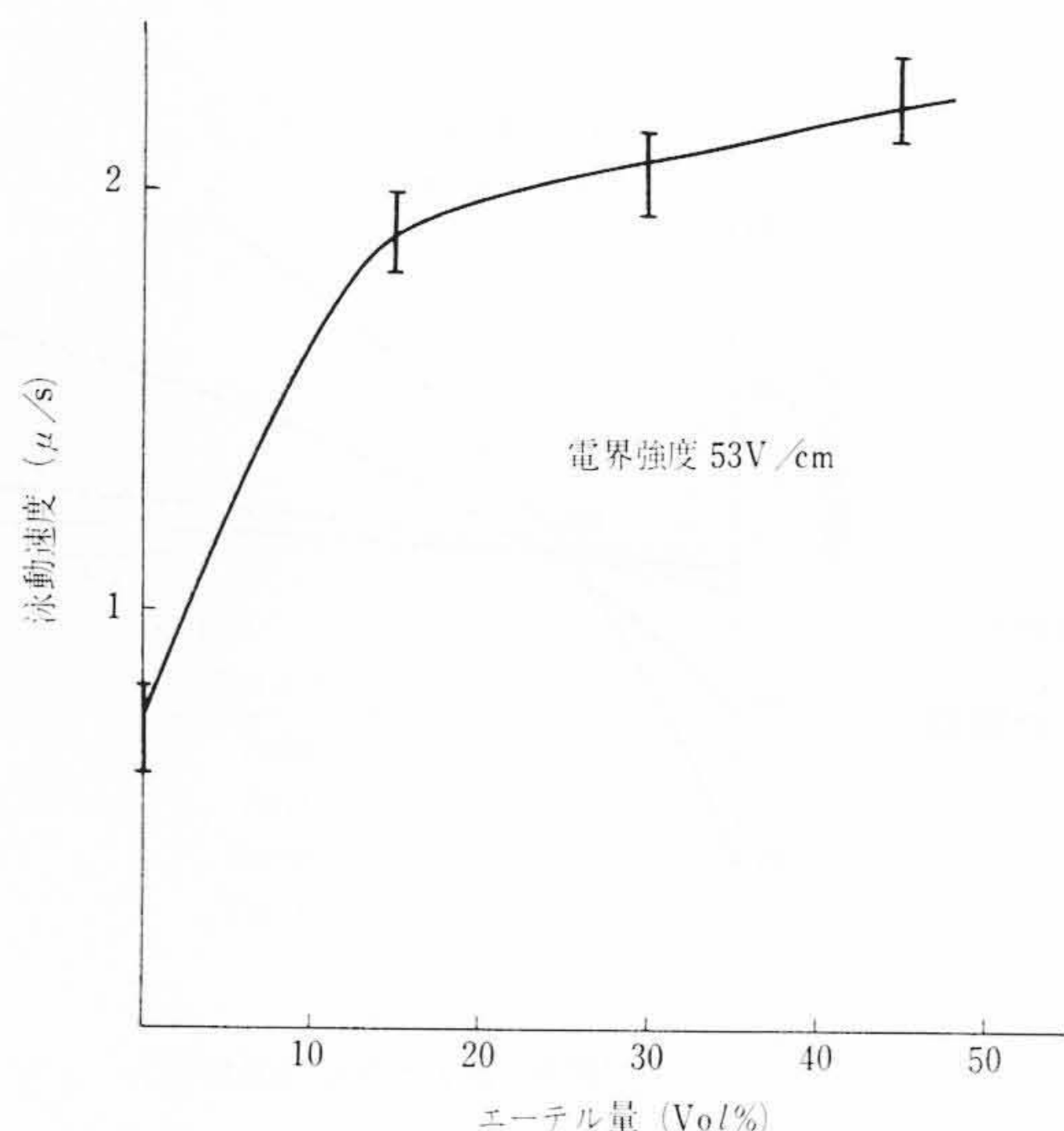


図 9 NC の 泳 動 速 度

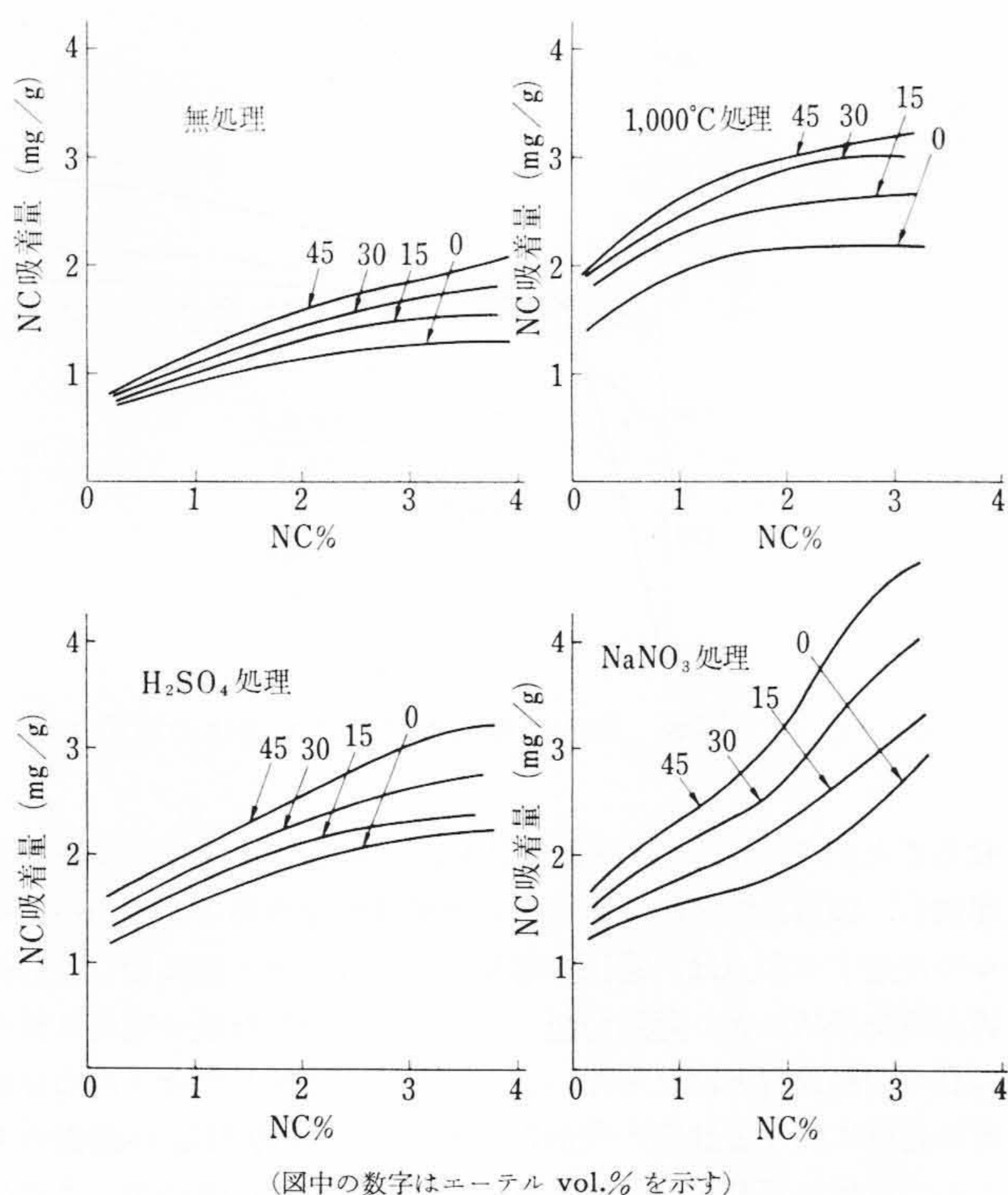


図 10 各種アルミナの NC 吸着特性

される。

(2) 分散媒中のアルミナ泳動速度 (NC を含む場合)

図 8 は NC を含む場合の結果である。現用懸濁液の NC 濃度 1.33% では、少なくとも 400~500 V の印加電圧では粒子の泳動速度がきわめて小さく、NC 濃度を $\frac{1}{6}$ 以下にしないと顕微鏡観察で泳動を実測することは困難である。図 8 の結果から、泳動速度は NC 濃度の増加とともに急激に減少し、アルミナ種による差はほとんど認められなくなり、NC 濃度による影響が圧倒的に大きくなることからわかる。結局、図 3 に見られる NC 濃度による電着量の減少は、NC による泳動速度の低下に原因があるものと考えられる。

エーテル量による電着量の変化は、 NaNO_3 処理アルミナのように著しい場合もあり、 $1,000^\circ\text{C}$ 処理のようにほとんど影響の見られない場合もあって、単なる泳動速度の差のみでは十分な説明ができない。この問題を追究するには、NC 溶液の性質、分散媒

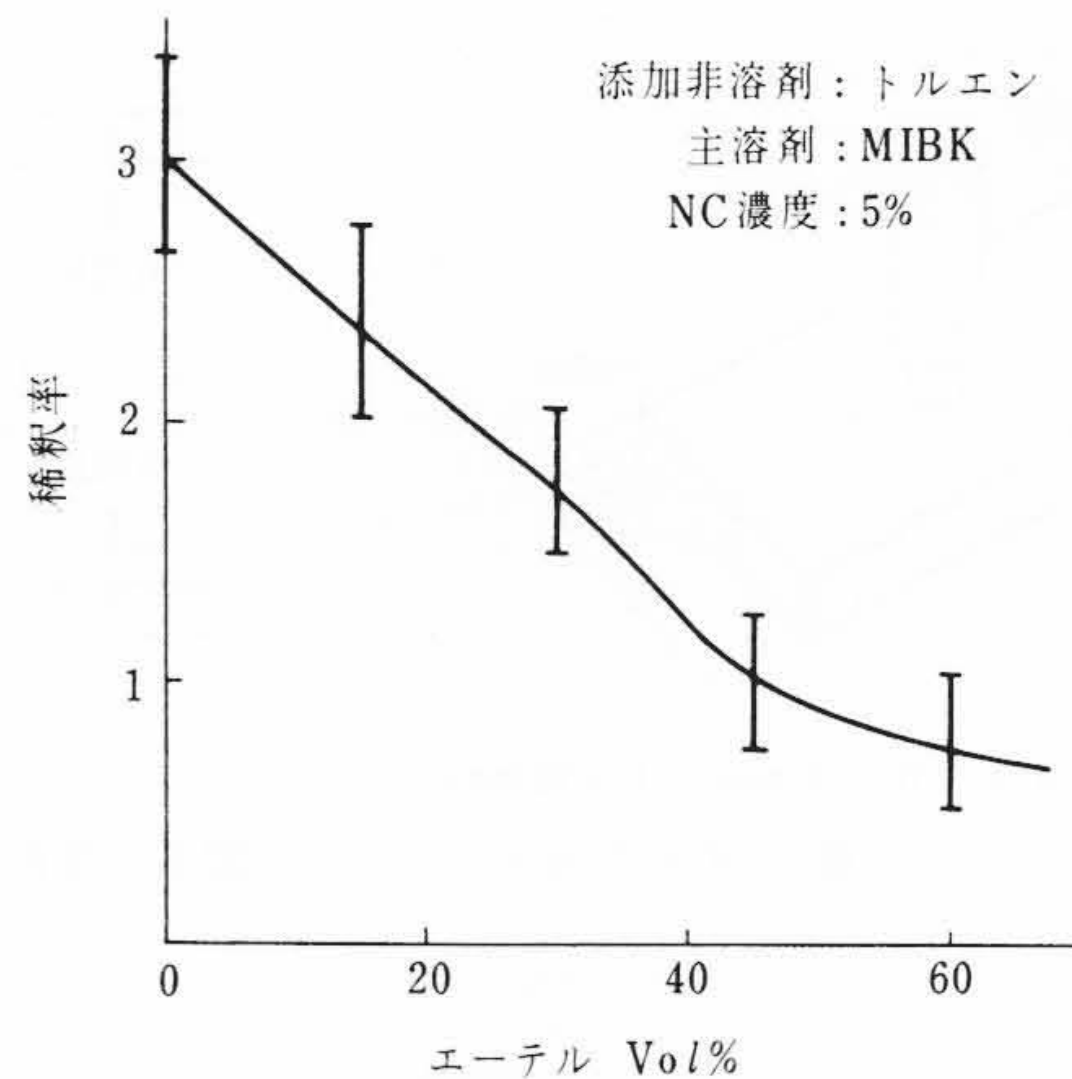


図 11 エーテル量による MIBK の NC 溶液の希釈率の変化

組成による NC 自身の泳動速度の変化、NC のアルミナ表面への吸着量などから総合的な検討が必要になる。

(3) NC の電気泳動速度

NC は高分子であり顕微鏡法を適用することはできない。本実験では動境界面法によることとし、日立 HTD-1 形チセリウス電気泳動装置を用いた。図 9 が測定結果で、NC の泳動速度はきわめて小さく、 $1\sim 2\ \mu/\text{s}$ ($53\ \text{V}/\text{cm}$) 程度でエーテル含量の多いほど大きくなることがわかった。この結果と (1) (2) の結果とから、懸濁液において NC 濃度が高い場合アルミナ粒子の泳動速度が小さくなるのは、アルミナ粒子表面が吸着 NC でおおわれ泳動する界面が Al_2O_3 -溶媒の関係から NC-溶媒の関係に移ったためと考えられる。またこの結果から、すでに (1) において示唆したようにアルミナ種による電着性の差は、泳動速度にほとんど無関係であることも首肯できる。しかし、エーテルの多いほど NC の泳動速度が大であることは、電着性に対し有利な条件になるはずであるが、すでに述べたように特定のアルミナ種についてのみ効果を示すに過ぎない。この事実を説明するため次項のような吸着測定を行なった。

4.1.2 アルミナ表面における NC 吸着量

分散媒の NC 濃度と、遠心分離した懸濁液の上澄液の NC 濃度との差から吸着量が求められる。図 10 は各種アルミナについての平衡濃度と吸着量との関係を示したもので、この結果から、無処理の粉は処理したものに比べ NC 吸着量が少ないこと、無処理、 $1,000^\circ\text{C}$ 処理、 H_2SO_4 処理の粉は濃度に対し吸着量が飽和の傾向を示すが、 NaNO_3 処理のものは少なくとも $1\sim 3\%$ の NC 平衡濃度では飽和性を示さないこと、いずれの粉でもエーテルの多いほど吸着量が増すことなどが明らかになった。以上の結果から、エーテルの影響については次のように考えるのが妥当と思われる。すなわち、アルミナ種による電着性の相異は泳動速度によらないことがわかっているの、問題は電極表面における凝析の難易を検討することになるが、凝析は NC 吸着量の多いアルミナほど起こりやすいと考えれば、表面処理の効果の説明ができるし、エーテルの増加が、特に NaNO_3 処理アルミナにおいて NC 吸着量を著しく増大させていること、および NaNO_3 処理アルミナの NC 吸着特性が不飽和形であるため、電極周辺へ泳動集積した NC をさらに吸着する可能性があることなどが結果的に NaNO_3 処理アルミナの NC 吸着量を大にし、エーテルの効果を著しくしたものと考えられる。

この考察は、電極表面におけるアルミナ粒子の凝析は NC によることを仮定しているが、図 3 の結果を見ても NC が存在しないと電着層がハク離し電着量を実測できない事実があり、実際 NC

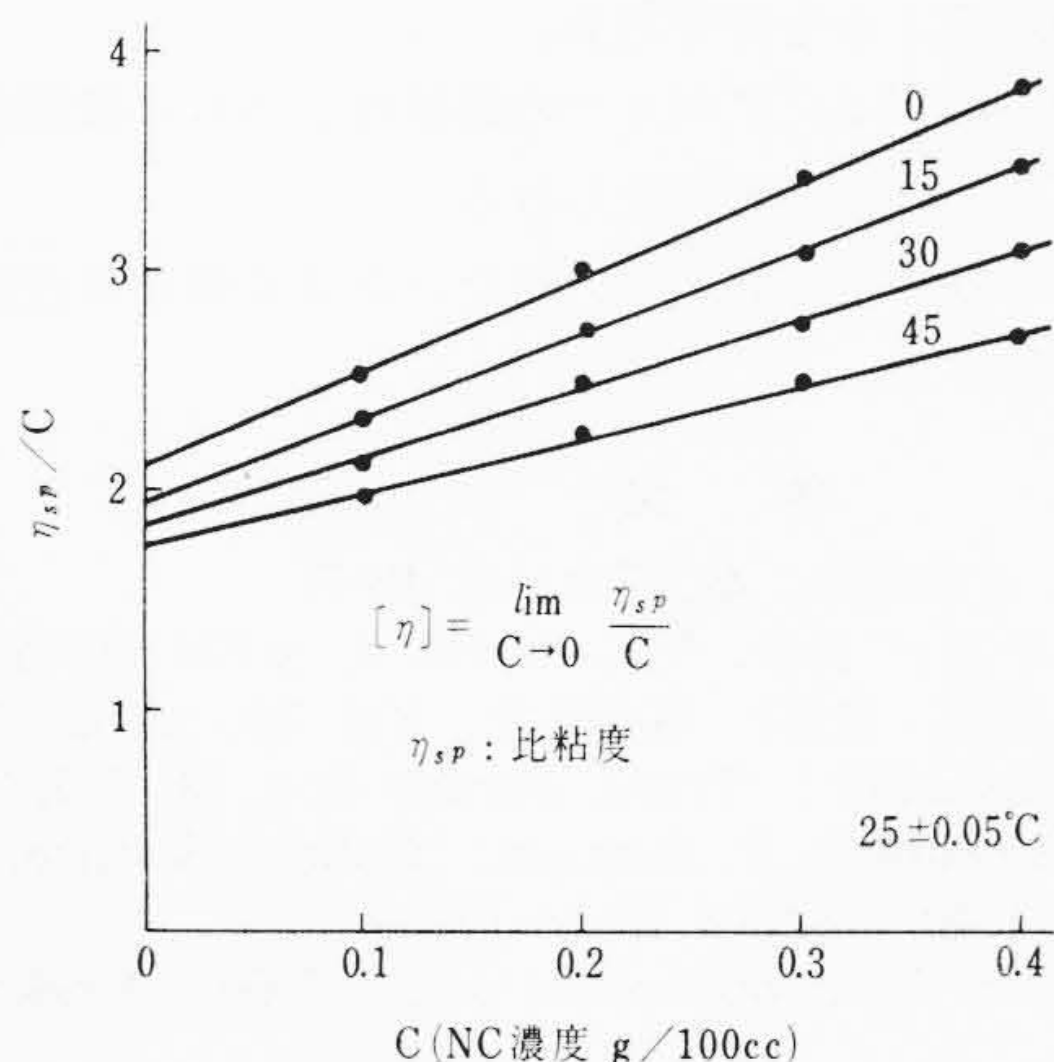


図12 NC の MIBK 溶液の極限粘度

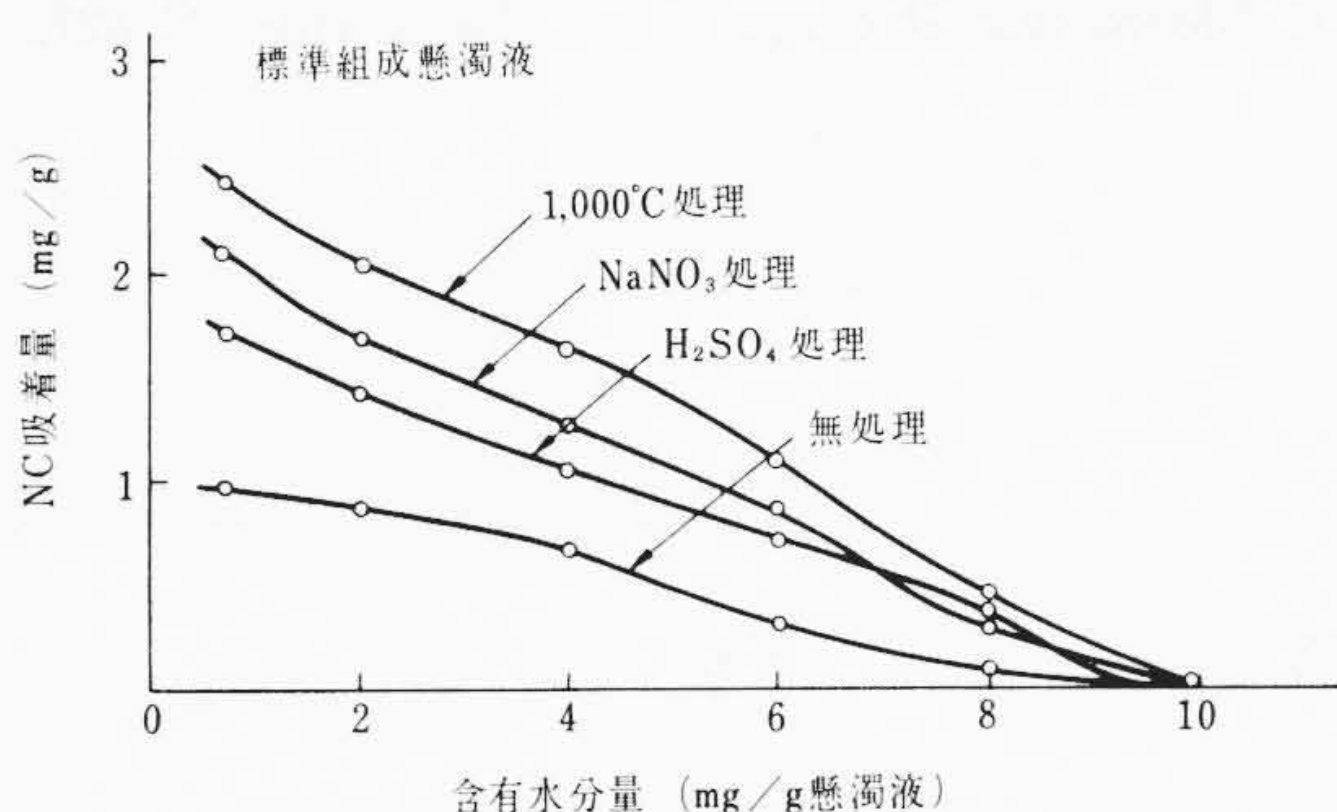


図13 含有水分量のNC吸着量への影響

を含まない懸濁液中で、アルミナ粒子の凝析過程を顕鏡観察すると、粒子は電極表面に静電的に吸引されて付着層をなしているが、印加電圧を切ると直ちにハク離し凝析層とはなり得ないことを確認している。結局、NCが存在しないとアルミナ粒子が電極表面で一時的に固定されても、強い凝析が起こらず電着層にはなり得ないことを示すものといえる。

最後に、本項の実験結果のうち重要と思われるエーテルによるNC吸着量の増加の理由について考えると、エーテルはNCに対しては非溶剤であり溶媒の溶解力を減少させ、その結果アルミナ表面への析出を容易にしていると思われる。図11はMIBKとの混合溶液(NC 5%)で、エーテル量を変えた場合、その1ccからNCを析出させるに必要なトルエン量(希釈率)を求めたもので、明らかにエーテルの多いほどトルエン量が減少しており、溶解力の減少が認められる。

図12はNC溶液について、エーテル量による極限粘度 $[\eta]$ の変化を求めたもので、エーテルの多いほど $[\eta]$ が小さくなり、NC分子の溶媒中での広がり方が減少することがわかる。これはエーテルの非溶剤的性格を示すもので、NCのアルミナ表面での吸着占有面積を小にし吸着量の増大に寄与することになる。

以上、分散媒組成の電着量への影響についての検討結果をまとめると次のようになる。

- (i) NC濃度の増大による電着量の低下はアルミナ粒子の泳動速度の減少によるものと思われる。すなわちアルミナ粒子がNCでおおわれNC自身の泳動速度まで低下するためである。
- (ii) エーテルによる電着量の変化は、 NaNO_3 処理アルミナのように、NC吸着量がエーテル量により増大する傾向が大なる場合ほど著しい。
- (iii) アルミナ種による電着量の差は、泳動速度ではなくNC吸

表4 助溶剤の効果

助溶剤	NC吸着量 (mg/g Al_2O_3)	希釈率
メチルアルコール	3.75	35<
メチルセロソルブ	1.95	35<
n-ヘキサン	6.74	0.6
トルエン	6.48	3.4
トリクロールエチレン	6.57	1.6

NC吸着量は15 vol.%の助溶剤を含む懸濁液(NC 1.33%)中よりの吸着値で NaNO_3 処理アルミナを使用。

着量による電極表面への凝析の難易によって決まるものと考えられる。

4.2 水分量の影響

非水系懸濁液における微量水分の影響については二、三の報告があるが、アルミナ電着液についての報告にはまだ接していない。懸濁液中の水分の存在状態としては、溶媒に溶解した状態と、有機溶媒に比べればはるかに親水性の大きいアルミナ粒子表面に吸着した状態とが考えられる。電気泳動や分散のように粒子の表面が重要な意味をもつ場合は、特に吸着水についての検討が必要なので、まずアルミナ泳動速度、NC吸着量への影響を実験的に検討した。泳動速度の比較では水分量による変化は認められず、NC吸着量についてのみ図13に示すとおり、水分量の増大によりNC吸着量が減少することがわかった。水分はNCの完全な非溶剤であり、NCの吸着を助長するはずであるが、実際は図13に示すとおり結果で、これはアルミナ表面に吸着した水分によるNCの吸着妨害が、非溶剤としてのNC吸着量増加を越えたための結果と考えられる。このような水分によるNC吸着量の減少は、電極での凝析を困難にし電着量を低下させる原因になる。一方アルミナのような極性粉体が有機溶媒中に懸濁していると、吸着水により粒子間の凝集が起こることがZettlemeyer氏⁽⁸⁾らにより指摘されており、Bloomquist氏⁽⁹⁾も沈降容積の測定から凝集を裏づけている。粒子の凝集性の増大は、電極表面での電着層の形成には粒子の集合という点で少なくともpositiveに働くものと考えられる。しかし単なる凝集では粒子の一時的な集合にすぎず、粒子間および粒子電極表面間に強い吸引力が持続しない限り安定した電着層にはなり得ない。この場合NCのような高分子物質は凝着剤として働くわけであるが、元来アルミナ-MIBKのような疎液分散系ではNCのような親液性の吸着高分子は粒子表面で溶媒和を起こし、むしろ保護コロイド的性格を示すものである。電着の場合、凝析層の内部は電気浸透により脱溶媒状態に近く(電気泳動塗装の特長)、NCの凝着剤としての働きに重要な場を提供しているものと考えられる。結局、水分量の少ないうちは粒子の凝集が起こりがたくNCの凝着剤としての作用にはnegativeに働くことになり、水分量が多いと凝集性は増してもNC量が減少し凝析しがたくなり、両者のバランスが最適水分量を決めるものと考えられる。

4.3 各種助溶剤の影響

助溶剤として用いたもののうち、n-ヘキサン、トルエン、トリクロールエチレンはNCの非溶剤であり、メチルセロソルブ、メチルアルコールは貧ないし良溶剤に属するので、両グループでは分散媒のNC溶解力、NC吸着量にかなりの相異が予想される。表4は実測結果で、明らかに非溶剤グループではNCの吸着量が大きく、これが電着量を増大させる直接の原因と考えられる。

以上は電着実験のうち、分散媒組成、水分量、助溶剤種の影響につき検討を加えた結果であり、このほかにも要検討の因子はきわめて多い。特に懸濁液の使用壽命、浴管理の問題は、電着プロセスの重要なポイントであり、別途報告する予定である。

5. 結 言

分散媒としてニトロセルローズの有機溶剤溶液 (MIBK, エーテル) を用いた非水系アルミナ懸濁液で, アルミナの電着塗布を検討した結果次のような結論が得られた。

- (1) 電着液中ではアルミナに NC が吸着している。NC 自身溶媒中で負に帯電していて, 電解中で陽極に泳動する。懸濁液中のアルミナの泳動も吸着 NC によるものと考えられる。
- (2) アルミナ自身も溶媒中で負に帯電していて陽極に泳動し, しかも NC の泳動よりはるかに速度が大きい。しかし NC が共存しないと電極表面での凝析が起こらず電着層を形成しない。
- (3) アルミナ粒子の表面処理が電着に効果を示すのは, アルミナの泳動速度が増すためではなく, NC の吸着量が増し電極での凝析が容易になるためである。
- (4) 分散媒組成の影響は, NC の吸着, 助溶剤の非溶剤として

の挙動によるものである。

- (5) 水分の影響は, アルミナの凝集性と NC の吸着量を変化させるための結果と考えられる。

終わりにのぞみ終始ご討論をいただいた日立製作所茂原工場千秋部品部長に深謝する。

参 考 文 献

- (1) 富田: 日立評論, 49, 744 (昭 42-7)
- (2) 目黒, 小石: 表面, Vol. 3, No. 4, p 225 (1965)
- (3) 吉沢, 渡辺, 田里: 電気化学, Vol. 30, p 439 (1963)
- (4) H. G. Hamaker: Trans. Farady Soc., 36, 180, 277 (1940)
- (5) A. E. Alexander, P. Jhonson: Colloid Science, Vol. II, p 308 (1949) Oxford Univ. Press
- (6) M. Bier: Electrophoresis, p 422 (1959) Academic Press Inc.
- (7) M. Bier: Electrophoresis, p 444 (1959) Academic Press Inc.
- (8) Zettlemeyer: Official Digest, 29, 1238 (1957)
- (9) C. Bloomquist, R. Shutt: Ind. Eng. Chem., 32, 827, (1940)

Vol. 50

日立評論

No. 4

目 次

■論 文

- ・エポキシ樹脂含浸モールド形高電圧筒状絶縁物
- ・電力系統用サイクリックテレメータリングデータ集配装置
- ・住友金属工業株式会社小倉工場納連続式棒鋼圧延設備
- ・電源開発株式会社竹原火力発電所納アルミ導体丸形相分離母線
- ・相模鉄道株式会社納 6,000 形全軽合金製電車
- ・全密閉形圧縮機の給油ポンプの特性
- ・リードスイッチのリードの設計法と加工条件
- ・日立普及形電子顕微鏡 HS-8 形の試作
- ・油中間げき絶縁強度試験法の検討

- ・30%Cr-15%Ni オーステナイト鋼の開発

■クレーン特集

- ・荷役機械の最近の動向
- ・大形造船用ガントリクレーン—川崎重工業株式会社坂出工場—
- ・クレーンブームなどに使用される横材つき三角ラーメンの座屈荷重
- ・新 JEM クレーンモートルとその制御機器
- ・クレーン用三相誘導電動機の制御装置
- ・クレーン用高圧電動機のリアクトル制御
- ・アンローダ用レオナード制御と自動運転

発行所 日立評論社

取次店 株式会社 オーム社書店

東京都千代田区丸の内1丁目4番地
振替口座東京71824番
東京都千代田区神田錦町3丁目1番地
振替口座東京20018番