

# 真空管口金接着剤の改良

真 島 清 七\*

## Improvement of Base Cement for Vacuum Tubes

By Seishichi Mashima

Mobara Works, Hitachi, Ltd.

### Abstract

There are some sorts of troubles arising from the basing process that are harrasing worldly the vacuum tube manufacturers. They include loose base, bulb crack, base crack and the like.

The writer, in an attempt to eliminate such defects of vacuum tubes, established a testing method of tubes which can afford a quick detection of any not apparent defect in the tube bases, and by this method it was revealed that the base cement makes a major factor of such defects.

In this article, the writer relates how he improved the base cement through a series of continual experiments and statistical method, and could, by using this improved cement, preclude the base defects.

### 〔I〕 緒 言

真空管のうち、ST管、GT管などの受信用真空管はもとより小型送信管などは、モールド或いは金属の口金を備え、接着剤によつてガラスバルブと接着していることは周知の通りである。

この口金とバルブとの接着性は真空管の電氣的諸特性などと異り、純機械的・化学的の要件であるが、時として口金接着に関する事故を起す場合がある。そしてこの事故は真空管製造管理上相当面倒な問題である。

殊に温暖多湿なる我国に於て、口金が剝離する現象、いわゆるルーズベースが時として発生することは、氣候の異なる外国の真空管製造業者の自覚しない製造上の苦心を要することゝ思う。外国より輸入された真空管の口金接着強度は必ずしも高くなく、湿潤状態に放置すればルーズベースを起す実例をしばしば見受ける。

しかるにルーズベースを防止せんとして、接着強度を増大せしめると、口金そのものや、ガラスバルブ下端に亀裂を生ぜしめることゝなる。口金がクラックしたときは真空管の内部的特性には影響がないが、ガラスがクラ

ックした場合は同時に真空管が破れ、真空管の機能は一切失われることゝなる。

ルーズベースと口金またはガラスのクラックとは互いに排反的な現象であつて、ルーズベースを抑えようとするればクラックは出易く、クラックを防止しようとするればルーズベースになり易いという傾向にあり、真空管製造業者はこの相反する現象を見較べながら、不良を皆無にする努力を払わなければならない。

日立製作所茂原工場に於ては、夙に口金接着の問題に関して、接着剤の調合の改良及び口金の収縮、膨脹の物理化学的問題に就いて研究を進めていた。特に口金接着問題に於て最も大切な事は適切なる試験法の確立と試験データの解析法である。試験法とデータ解析法が確立していれば、諸種の改良条件を適確に捕え、本問題を無限に進展させることが出来る。

本稿は、接着剤改良の跡を一瞥すると共に、試験法及び試験結果の解析の実例を示した。

### 〔II〕 接 着 剤

口金接着に基因する不良の要因を第1表(次頁参照)に示す。真空管の口金接着は膨脹係数の異なるガラスと

\* 日立製作所茂原工場

第1表 口金接着不良と要因

Table 1. Relation between Defects on Basing and Their Factors

要 因	不 良	ルーズベース	ガラスクラック	ベースクラック
a. 接 着 剤		○	○	○
b. 封 止 法、形 状		○	○	○
c. ガラスの肉厚、膨脹率		—	○	—
d. ベースの材質		○	○	○
e. 接着後の経過日数		○	○	○

口金との接着であるから、かゝる異種の物体を接着した場合、加熱冷却によつて力を受ける。接着剤はこの中間にあつて弾力性をもつて緩和する性質を有することが望ましい。かつモールド口金は熱的な膨脹収縮の他に、加熱による化学変化に基因する収縮がある故、一段と条件が悪くなる。

口金に接着剤を焼付けた初期の接着強度は高い強度を有するが、長年月経過した場合には強度が劣化し、遂にはルーズベースとなる。この接着強度劣化の原因は、温度と湿度による接着剤自体の化学的劣化ガラス面に於ける剝離層の生成及び口金の膨脹等が考えられる。これら経年劣化の要因中接着剤が最も大きな役割を演じているだろうということは容易に想像がつく。

従つて口金接着に使われる接着剤としては次の事項を具備する必要がある。

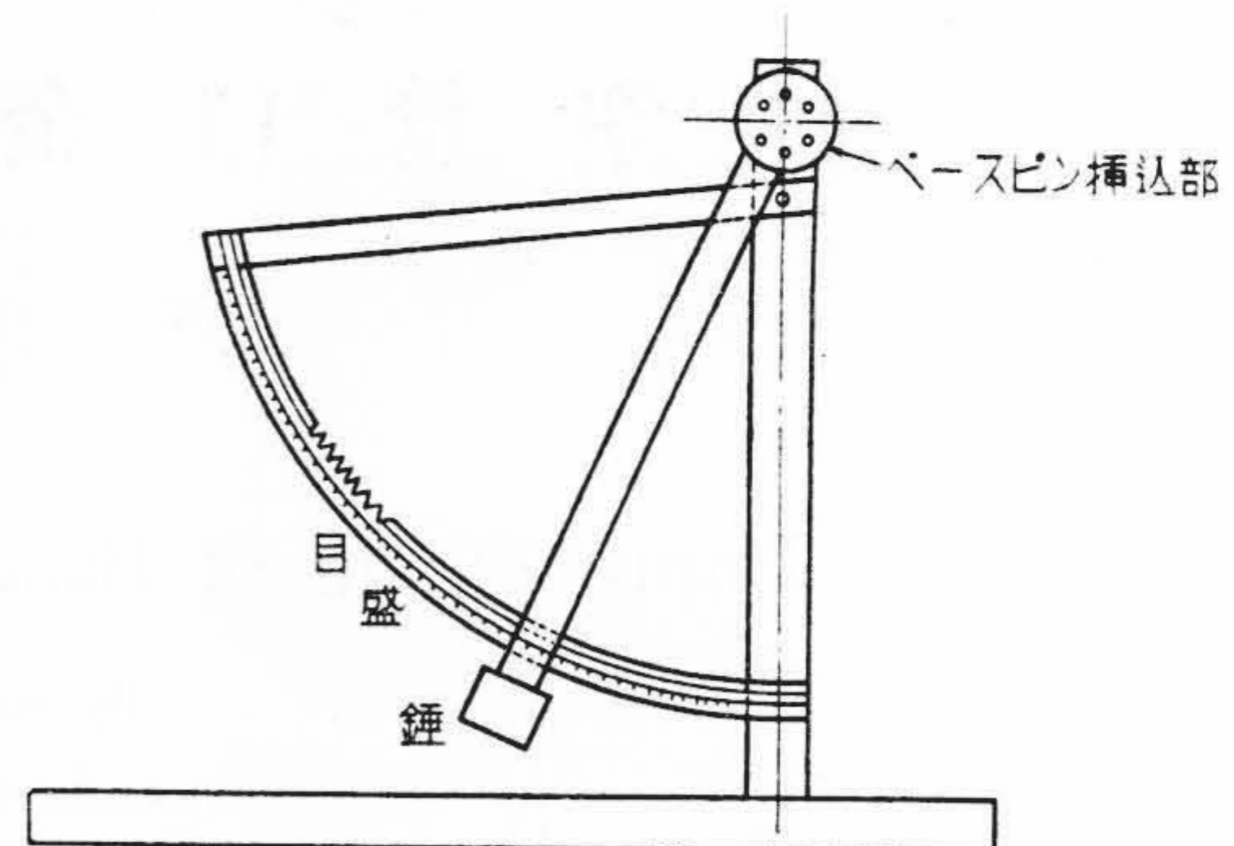
- (1) 経年による接着強度劣化少く、ガラスと口金の剝離（ルーズベース）を生じないこと。
- (2) ガラスと口金の異物体間にあつて弾力性を有し、ガラスクラックと口金クラックを発生しないこと。
- (3) 接着作業が容易であること。
- (4) 容易に市場より入手出来て、かつ安価であること。

これらの条件に適する接着剤として、従来の石炭酸樹脂を主剤とせる接着剤を後記の試験法に用いて改良した。

即ち従来の接着剤は石炭酸樹脂に炭酸カルシウムやその他の充填剤を加えて使用していたが、必ずしも(1)(2)の条件を充すに十分でなかつた。そこでこれらの欠点を除くため促進剤として重クロム酸カリを使用し、低温焼付け可能として接着強度を向上させた。<sup>(1)</sup> 更に調合を種々検討して強度劣化の少い、かつ弾力性に富んだ改良型接着剤〔A〕、〔B〕の完成をみた。

### 〔III〕 試 験 法

口金接着に関する試験法は、我国では単に接着強度として振りモーメントを測定するに止り、ルーズベースに対する寿命的な試験法はない。また口金接着剤に就いて



第1図 接着強度（振りモーメント）測定機

Fig. 1. Base Torsion Tester

戦時中統一を計画されたが各社の条件が異り、ついに結論が出ず戦後も口金接着剤に関し国内の製造業者からなる委員会により V. M. S. (真空管材料規格) なるものを作つたが、単に接着剤の材料の規格を作つたに止り、試験法に就いては触れていない。<sup>(2)(3)</sup> 米国のある規格には熱湯 50°C に 18 時間浸漬した後、振りモーメントを測定してその強度を規定している。これは気候の異なる日本の状態に適するかどうか問題である。

ガラスクラック、口金クラックに対して、製品を出荷前に試験するが如き規格は外国にも国内にも見当たらない。ルーズベースやガラスクラックの試験としては、実際に放置または使用状態に於て接着強度やクラック発生を測定すればよいが、それでは長時間を要し測定が困難である。

筆者はルーズベース試験には強制強度劣化試験法、クラックには強制クラック試験法を採用した。以下それらの試験法に就いて述べる。

#### (1) 強制強度劣化試験法

接着強度測定には第1図の如き装置を用いて振りモーメントを測定し、口金とバルブが剝離した時の強度 (kg/cm) で表わした。

強制強度劣化試験として次の如きものを行つた。

##### (イ) 煮沸劣化試験法

試料を煮沸水に投入し、一定時間後接着強度を測定する。

##### (ロ) 恒温恒湿劣化試験法

一定温度一定湿度中に試料を投入し、一定時間後接着強度を測定する。

##### (ハ) 蒸気劣化試験法

煮沸水の蒸気中で一定時間後接着強度を測定する。

##### (ニ) 熱湯劣化試験法

50°C の熱湯水に一定時間浸漬して、接着強度を測定する。

第2表 煮沸試験、5時間後の接着強度 (kg/cm)  
Table 2. Adhesive Strength (kg/cm) after 5 hrs Boiling-Test

接着剤	試料番号					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	$\bar{x}$
従来品	11	25	0	20	10	13
改良型[A]	150+ $\alpha$	100	35	120	150+ $\alpha$	111
改良型[B]	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	100	150+ $\alpha$	140

第3表 恒温恒湿 6日後の接着強度 (kg/cm)  
Table 3. Adhesive Strength (kg/cm) after 6 days Constant Temperature and Humidity Test

接着剤	試料番号					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	$\bar{x}$
従来品	18	16	30	50	30	29
改良型[A]	25	40	35	36	30	33
改良型[B]	150+ $\alpha$	130	100	90	145	123

第4表 熱湯試験 (50°C) 18時間後の接着強度 (kg/cm)  
Table 4. Adhesive Strength (kg/cm) after 18 hrs Hot Water Test (50°C)

接着剤	試料番号							
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	$\bar{x}$
従来品	150	150+ $\alpha$	15	115	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	126
改良型[A]	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150
改良型[B]	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150+ $\alpha$	150

第5表 強制クラック試験  
Table 5. Forced Crack Test

接着剤	肉厚	封止	回数 試料数	試験回数															計
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
従来接着剤	厚	a	6ヶ	①					△		△	□						□=1 ○=1 △=2	
		b	"				□	△			□					□		□=3 ○=1 △=1	
	薄	a	"	③	□	□					□							□=3 ○=3	
		b	"	①				□							△			□=1 ○=1 △=1	
改良型接着剤 [A]	厚	a	"											△				△=1	
		b	"																
	薄	a	"											△				△=1	
		b	"					①										○=1 △=1	

[註] □---ガラスクラック □金クラック同時に発生  
○---ガラスクラック  
△---金クラック

(2) 強制クラック試験法

一定時間加熱して、これを冷却することによって発生するガラスクラック、口金クラックを測定し、これを繰り返してその発生箇数を分散分析法に依って比較する。

[IV] 試験結果及び結果の検討

(1) 接着強度劣化試験

前述の試験法を用いて各種の試験を行った。第2表及び第3表は数多く行った試験結果の一例を示す。測定値は、150 kg/cm 以上は測定器の関係上測定が困難なので、それ以上のものは 150 kg/cm+ $\alpha$  となし、計算は

150 kg/cm として行った。以上の結果を統計的手法、一元配置法によつて計算すれば<sup>(4)</sup>

煮沸劣化試験5時間に於ては

従来接着剤 < 改良型接着剤 [A] < 改良型接着剤 [B]  
恒温恒湿劣化試験6日では

従来接着剤 = 改良型接着剤 [A] < 改良型接着剤 [B]  
このような手法による実験計画を行つて接着剤の調査を検討し、各種試験を実施した結果、改良型接着剤 [B] の接着強度劣化が最も少いことがわかつた。

第4表は熱湯試験法 (50°C 18時間) による実験結果である。

従来接着剤 < 改良型接着剤 [A] = 改良型接着剤 [B]

第6表 ガラスクラックと口金クラックの総計  
Table 6. Sum of Glass Cracks and Base Cracks

接着剤	肉厚	封止	ガラスクラック	口金クラック
従来品	厚い	a	2	3
		b	4	4
	薄い	a	6	3
		b	2	2
改良型[A]	厚い	a	0	1
		b	0	0
	薄い	a	0	1
		b	1	1

第7表 種々の接着剤に対する強制クラック試験結果

Table 7. Forced Crack Tests Results of Various Base Cements

接着剤	試料数	ガラスクラックの計	口金クラックの計
従来品	20	9	12
改良型[A]	20	3	6
改良型[B]	20	0	4

註 加熱冷却15回後

この試験法では、前述の煮沸、恒温恒湿劣化試験法よりも劣化が少ないことがわかった。

(2) 強制クラック試験

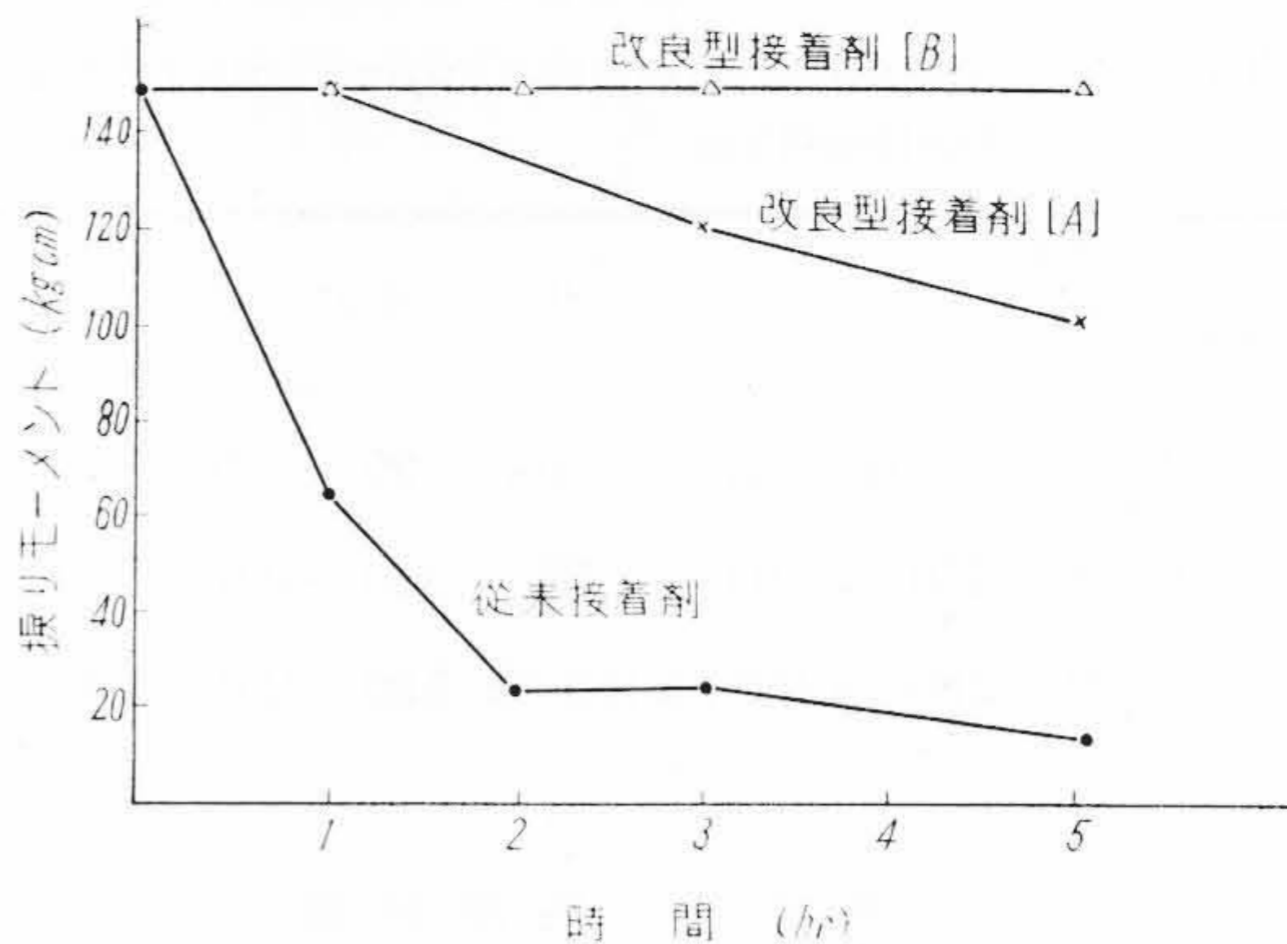
第5表は従来接着剤と改良型接着剤[A]を用い、バルブガラスの肉厚の厚いもの ( $\bar{x}=0.9$  mm) と薄いもの ( $X=0.6$  mm) 及び封止形状によつて (a) (b) に分けて強制クラック試験を行つた結果である。第6表はガラスクラック、口金クラックに分類して総計したものである。このような実験は結果が破損とか不良の型として表示されたもので、一般的な特性値で分散分析するのと若干異なる。<sup>(5)</sup> 即ちある因子の組合せを行つた実験で、各組合せによる実験に各々1箇づつの試料を配布し、 $r$  回の実験を反覆したものと考えて分散分析した型である。それ故全変動は  $1^2$  と 0 との何箇かの和となり

全変動 = 全和 - 修正項

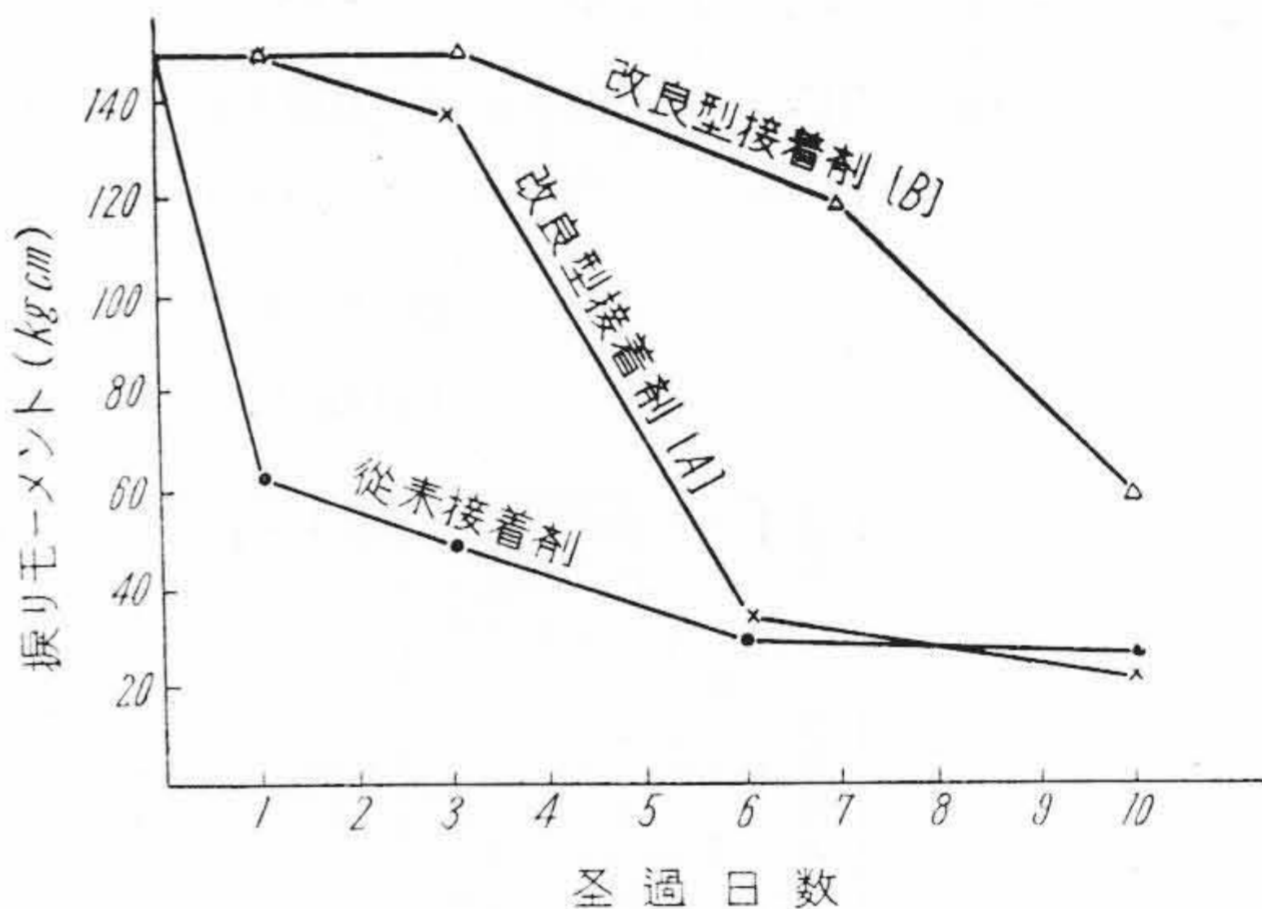
修正項 = (全和)<sup>2</sup> / 実験試料総数

以上の分散分析を  $2^n$  型分散分析により検定すると、ガラスクラックは接着剤によつて1%以下の危険率で有意差があり、バルブガラスの肉厚は少々有意差がある。

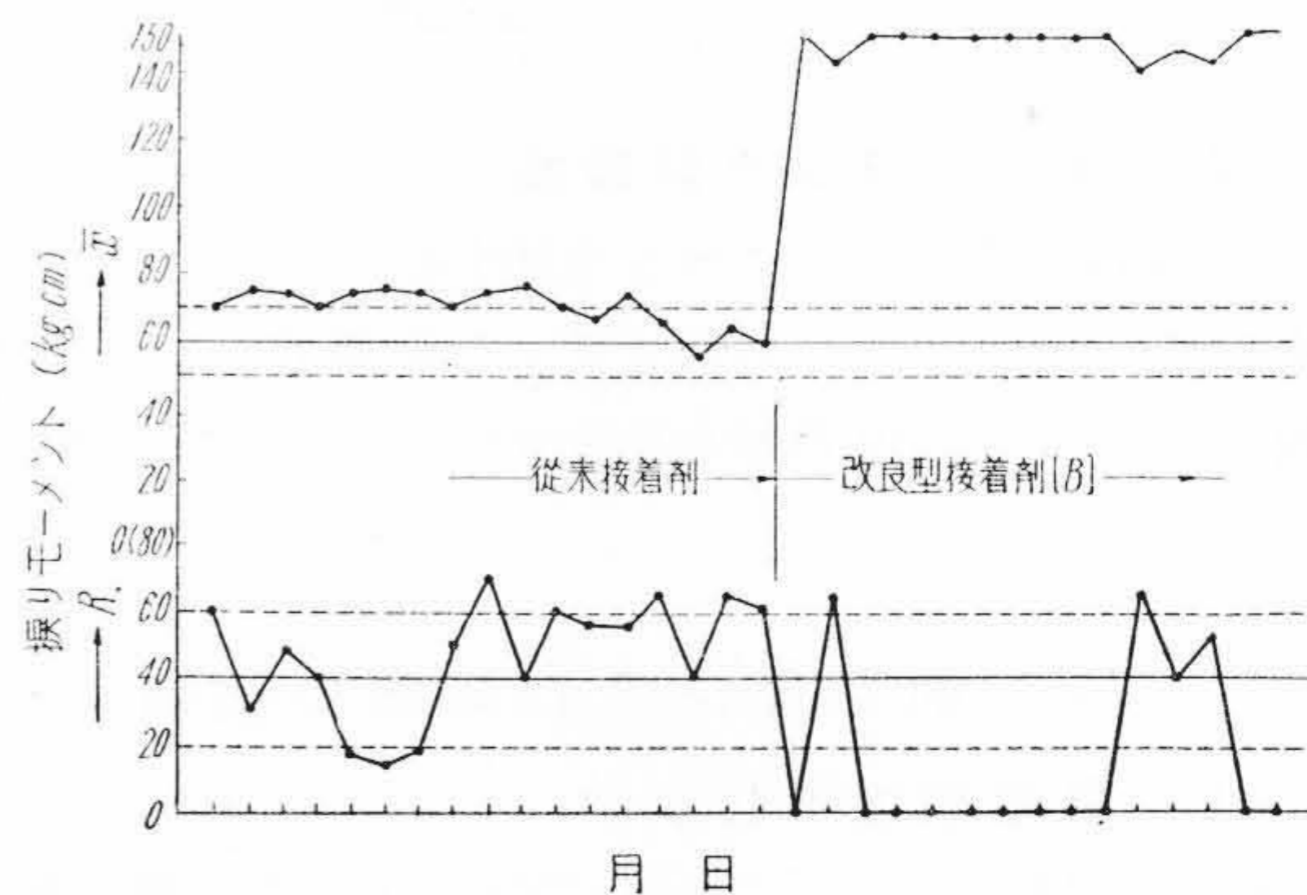
同様な検定法によつて口金クラックは、接着により



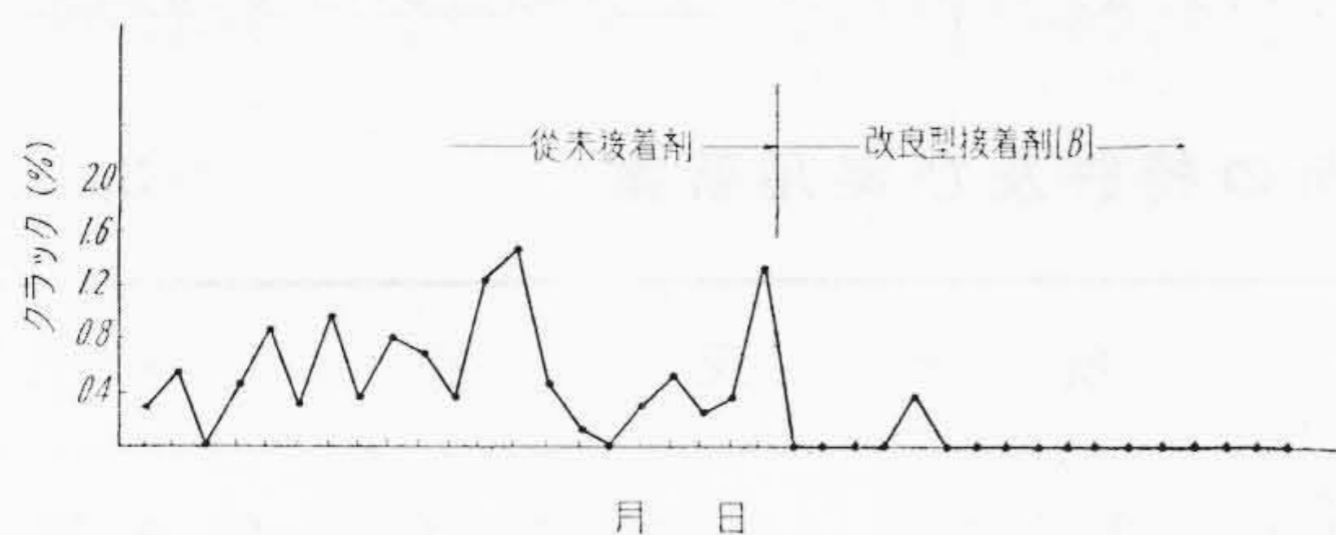
第2図 煮沸強度劣化曲線  
Fig. 2. Decreasing Curves of Adhesive Strength by Boiling Test



第3図 恒温恒湿強度劣化曲線  
Fig. 3. Decreasing Curves of Adhesive Strength by Constant Temperature and Humidity Test



第4図 改良型接着剤[B]使用時の接着強度管理図  
Fig. 4. Control Chart of Adhesive Strength after Improved Base Cement [B] Applied



第5図 改良型接着剤〔B〕使用によるガラスクラック減少の一例

Fig. 5. An Example of Glass Crack Decreasing after Improved Base Cement〔B〕Applied

1%以下の危険率で有意差を生じ、他は有意差が出なかつた。即ちガラスクラック、口金クラックに対して接着剤が大きな要因であり、改良型接着剤〔A〕を使用することによつてクラックの減少が期待出来る。

第7表は従来接着剤、改良型接着剤〔A〕及び〔B〕に就いてガラスクラック、口金クラックの強制クラック試験を行つた結果である。これも同様に一元配置法で分散分析を行えば有意差がある。改良接着剤〔A〕及び〔B〕に就いては差は認められないが、〔B〕がよい傾向にある。かゝる接着強度劣化試験、強制クラック試験の総合結果、改良型接着剤〔B〕で優れていることが確かめられた。

#### 〔V〕改良型接着剤〔B〕の使用結果

以上の方法により、改良した改良型接着剤〔B〕を実用に供した。この接着剤は日立製作所多賀工場製の石炭酸樹脂を主剤としたもので、常に品質の管理されたものが得られる。また炭酸カルシウム、充填剤の管理を徹底し、更に作業に於ては管理図に重点を置いた作業管理を実施し、作業の均一化を図つた結果、製品の口金接着に関する不良は殆ど無くなつた。

第2図は従来接着剤と改良型接着剤〔A〕及び〔B〕の煮沸強度劣化と時間との関係を示す。図で示すように各接着剤の劣化状況が異り、改良型接着剤〔B〕の劣化が最も少い。

従来接着剤 <改良型接着剤〔A〕 <改良型接着剤〔B〕同様に第3図は恒温恒湿接着強度劣化曲線を示す。これも煮沸試験と同様に改良型接着剤〔B〕の劣化が最も少いことを示している。

第4図は接着強度、1時間煮沸後の管理図の一部であり、改良型接着剤の使用によつて接着強度が甚しく向上した。

また第5図はガラスクラックの不良率の一例で実際に製品にした場合、ガラスクラック不良が著しく減少したことを示している。

#### 〔VI〕結 言

以上口金接着に関し、接着強度及びクラックに対する接着剤の改良に就いて述べたが、これをまとめると、

- (1) 口金接着に関する不良の強制試験法を確立し、短時間で統計的手法により、比較検討することが出来る。
- (2) 口金接着に関する不良（ルーズクラック）の原因は種々あるが、接着剤が大きな要因である。
- (3) 口金接着に基因する不良対策として製作した改良型接着剤〔B〕は
  - (イ) 従来の接着剤に比べて接着強度の劣化少く、ルーズベースの懸念がない。
  - (ロ) クラックに対する効果が大きく、ガラスクラック、口金クラック不良は殆どない。

終りに本研究に当り通研中村、色摩両技官より御指導御意見を戴いた。また日立製作所化学部接着委員会の各位、本研究に先鞭をつけられた日立工場白井氏、実験計画、計算法等には茂原工場宮城技術部長、内海製造部長、本多受信管課長、宮川受信管検査主任及び関係各位より御指導御鞭撻を戴いた。実験に当つては千葉氏の協力を得た。こゝにお礼申し上げる。

#### 参 考 文 献

- (1) 茂原工場： Pat. No. 192156 真空管ベース接着法
- (2) 神戸工業技報（昭和26年）
- (3) V.M.S.（真空管材料規格）
- (4)(5) 宮城： 実験計画法の解説と形式化草案

# 特許月報

## 最近登録された日立製作所の特許及び実用新案

(その3)

(第30頁より続く)

区 別	登録番号	名 称	所 属	氏 名	登録年月日
実用新案	403506	シヨベルのデイツパーハンドル装置	亀有工場	阿部 哲義 安井 厚一 田中 成一	28. 6. 15
"	403465	ロングリフト用有鞘木管	川崎工場	薄松 正四 本 源次郎	"
"	403465	油 分 離 装 置	栃木工場	栗本 正雄	"
"	403467	冷 凍 機 の 油 分 離 器	栃木工場	栗本 正雄	"
"	403473	タ ー ボ 冷 凍 機	栃木工場	栗本 正雄	"
"	403475	タ ー ボ 冷 凍 装 置	栃木工場	栗本 正雄	"
"	403439	電 子 顕 微 鏡	多賀工場	小沼 武男	"
"	403440	電 子 顕 微 鏡	多賀工場	小沼 武男	"
"	403456	ベルト緊張用装置	多賀工場	川崎 光彦	"
"	403458	電子顕微鏡用真空筒	多賀工場	小沼 武男	"
"	403459	ケーブル抜け出し防止装置	多賀工場	河村 三郎	"
"	403461	ケーブル抜け出し防止装置	多賀工場	河安 村三郎 島 忠義	"
"	403466	ホイスト制御装置	多賀工場	古市 光之	"
"	403469	ベルト緊張装置	多賀工場	川崎 光彦	"
"	403474	装甲配電盤用油入遮断器	多賀工場	小林 哲郎	"
"	403477	フ ー ト バ ル ブ	多賀工場	益子 三郎	"
"	403485	積 算 電 力 計	多賀工場	宗像 晋介 鈴木 一夫	"
"	403490	ナ ッ ト 弛 止 装 置	多賀工場	黒沢 正次	"
"	403500	エレベータ扉係合装置	多賀工場	神 峰次郎	"
"	403505	並設エレベータの位置表示器	多賀工場	小池 吉男	"
"	403508	電 動 巻 上 装 置	多賀工場	横内 直中 加茂谷 春一	"
"	403509	ホイストと運転台用ケージとの連結装置	多賀工場	加茂谷 春一 後 藤 繁	"
"	403510	荷物籠に於ける鎖着脱装置	多賀工場	加茂谷 春一	"
"	403511	電 動 巻 上 装 置	多賀工場	加茂谷 春一	"
"	403513	耐 熱 型 ホ イ ス ト	多賀工場	横内 直中	"
"	403514	ホイストコントローラ操作装置	多賀工場	横古 内直中 市 光之	"
"	403515	カーボンパイル付発電機	多賀工場	小室 申二郎	"
"	403516	電 子 顕 微 鏡	多賀工場	大小 沼嘉郎 沼 武男	"
実用新案	403503	電動油圧押し機の復帰速度調節装置	亀戸工場	松井 茂彦	28. 6. 15

(第82頁へ続く)