

电子管热絲的 阳向电泳涂复法

依·雅·卡米聶茨基
依·特·雅洛聶茨基 著
斯·潑·尼格勒洛夫



國防工業出版社



数据加载失败，请稍后重试！



数据加载失败，请稍后重试！

本書是作者用阳向电泳法将氧化鋁涂在电子管热絲上的研究試驗报告，作者在本文中叙述了电泳时所用的溶液、电的因素对电泳过程的影响，最后作者谈到了阴向电泳法。

电子管热絲的阳向电泳涂复法

[苏] 卡米爾茨基
雅洛聶茨基 著
尼格勃洛夫
黃 德 璉 譯
陈 享 廷 校

*

国防工业出版社 出版

北京市書刊出版业营业許可証出字第074号
机械工业印刷厂印刷 新华書店发行

*

850×1168 1/32 • 16/16 印張 • 35,000字

一九五八年十月第一版

一九五八年十月北京第一次印刷

印数: 1— 1,100册 定价: (10)0.30元

統一書号15034·199Q1939

电子管热絲的阳向电泳涂复法

工程师 依·雅·卡米森茨基
依·特·雅洛森茨基 著
斯·賡·尼格勒洛夫

黄 德 璉 译
陈 享 廷 校



國防工業出版社

目 录

一、前言.....	3
二、測定各种有机溶剂內氧化鋁粒子之移动性.....	4
三、研究氧化鋁在各种有机溶剂中之涂复性.....	8
四、实验結果的討論和 关于选择涂料配方的某些見解.....	20
五、用阳向电泳法涂复实际热絲.....	23
六、測量热絲經阳向电泳法涂复氧化鋁后之 漏电和击穿电压.....	26
七、結論.....	40
附 录.....	40

一、前 言

大家都知道，現在电子管热絲有三种涂复氧化鋁的方法：拉涂法、噴涂法及电泳法。

拉涂法仅适用于涂复折叠形热絲，而这种热絲之弯折处，必須用其它方法来涂复，例如用电泳法。噴涂法是一种最不經濟的方法，只有10%到15%涂料被利用上，此外它还有一系列的缺点，其中最重要的是粗糙度和涂层强度不够。最后，最适用的是近几年来所流行的电泳法。几乎所有各种結構的热絲在原則上都可采用这种方法来涂复。

大家都知道，阳向电泳涂复法之實質如下：氧化鋁于甲醇中被混浊化而形成悬浮体，为了使悬浮体稳定和保証其能牢固地涂复在底金屬上，在涂料內还須加上粘結剂，也即是在醋酸戊酯中的硝化纖維溶液。

然后将硝酸鈾的甲醇溶液加入于涂料內，此溶液由于三价鈾离子使氧化鋁粒子带正电。

加上电场时氧化鋁粒子就趋向阴极，在本場合下热絲即是阴极，微粒即沉淀于热絲上。

但需指出，現在所用之热絲阴向电泳涂复法是具有一系列严重缺点的，其最主要的有以下几点：

1. 复盖性很低，不能得到高于 $70\sim 80\mu$ 以上的優質涂层。
2. 涂料利用率很低。
3. 涂层有缺陷：凹窪及疙瘩等。
4. 涂层之机械强度不够。
5. 必須在涂料內加上附加物，其中有硝酸鈾 $Ce(NO_3)_3$ ，此物使热絲之耐电强度下降。

去年在我們的实验室内研究电泳速度及电荷符号时，发现有有机溶剂中的氧化鋁微粒带負电荷，由此我們曾作出結論；即这些介

質內最本質的過程，并不是阴向电泳，而是阳向电泳。此外，最近从匈牙利工业上所采用的某些电泳資料中来看，也說明是阳向电泳。

根据这些見解，我們試驗和研究了用阳向电泳将氧化鋁涂于热絲上。

二、測定各种有机溶剂內氧化鋁粒子之移动性^①

首先在叙述我們測定阳向电泳涂料的复盖性实验前，必須先研究一下，在各种有机溶剂中氧化鋁粒子之移动問題。已知的定量研究电泳方法有二种：測定悬浮体边缘液体界面之移动速度和于显微鏡下观察每一粒子之移动(1,2)。对我們使用的涂料来講，上列的这二个方法都各有其优点和缺点。界面移动方法具有以下优点：可以用来研究实际涂料和悬浮体，也就是作噴涂实际热絲用之涂料。但是这个方法測定出来的正确度是不大的，使已获得之数据具有半定量性質。此外，上述方法还存在着一系列的困难。另一方面，用显微鏡方法观察单个粒子在电場中移动之正确性是較滿意和明确的。但是适合于研究高度稀釋的固体粒子濃度很小的悬浮体。

在我們的工作中二种方法均采用过，但只有用显微鏡方法才能得到滿意的定量結果。这个方法之實質是这样的：氧化鋁悬浮剂放于不大的玻璃杯內，然后固定每个粒子的位置，給分布于小杯两端的电极加上电压时，測定已知粒子在单位時間內所运行之路程。須指明，用这种方法观察出来之粒子速度，不是它們真正的电泳速度，因已补加上周围液体之电渗流速。

如有电渗現象的話，則所观察到的微粒在电場上的移动速度是随杯子之深度而改变的。因为該移动速度是微粒电泳速度和周围液体移动速度之和。

假如以水为分散剂（介質）的話，則玻璃杯周圍之液体一般

① E.Д. 凡依罗伯工程师曾用显微鏡方法測定其移动性。

都向阴极移动，杯中間的向阳极移动。因此；如果悬浮体粒子带負电而向阳极移动时，則在杯中部的微粒移动速度会加快，而表面和底上的粒子移动速度緩慢。

$$V_{\pi} = V + U \quad (1)$$

式中 V_{π} ——观察到的微粒移动速度；

V ——真正的微粒电泳速度；

U ——液体本身之速度。

油类悬浮液的实验証明，在平杯內粒子的运动速度是随杯的深度按抛物綫形而变化的。很明显，真正的速度，即粒子对液体的运动速度是不因深度而改变的，而感觉到的或观察到的微粒运动速度是随杯的深度而变的。測定各种深度上的 V_{π} ，构成 $V_{\pi} = f(x)$ 图表（式中 x 是測量 V_{π} 之深度），以图解积分之方法，可找到粒子移动的真正速度。这个方法是很复杂的，但如用馬罗哈斯基方程式解此題时就显得简单得多了。按此方程式，液体移动速度以下式表示：

$$U = U_0 \left\{ 1 - \frac{6x}{\delta} \left(1 - \frac{x}{\delta} \right) \right\} \quad (2)$$

U_0 ——杯壁上液体移动速度；

δ ——杯的深度。

按（1）式，假如 $U = 0$ ， $V_{\pi} = V$ ，由此以 $U = 0$ 代入公式（2），对 x 解方程：

$$\text{即得：当 } x = \delta \left(-\frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}} \right) \text{ 时} \quad (3)$$

$$V_{\pi} = V_0$$

由此解得，如 $x = 0.21\delta$ 和 $x = 0.79\delta$ ，則微粒移动之速度的观察值等于微粒真正电泳的速度。用实验檢驗公式（2）时，証明 $\frac{1}{\delta}$ 的系数应等于 6.26，而非 6。

將該修正系数考虑进去，就求出当 $x = 0.2\delta$ 和 $x = 0.8\delta$ 高

度时 $V = V_n$ ，也就在杯深 0.2 处测量时，能获得真正的电泳速度值（以封闭式的平杯试验证实此值）。因此在平杯内的电泳测量可在一定深度上来进行，此时液体运动可忽略不计。

文献上记载着一系列用作定量测定微粒的电泳移动的平杯。在我们的研究工作中，是利用了计算血液和脊髓液体之构造实质的标准杯（卡略斯娃杯“图 1”）。

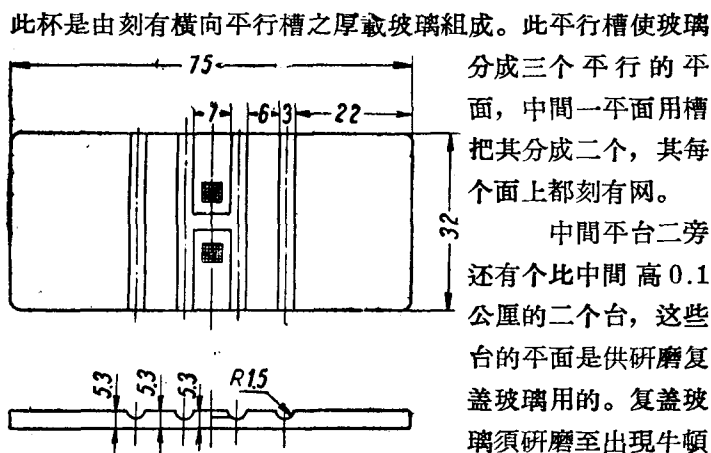


图 1 卡略斯娃杯

中间平台二旁

还有个比中间高 0.1 公厘的二个台，这些台的平面是供研磨复盖玻璃用的。复盖玻璃须研磨至出现牛顿环为止。复盖玻璃研磨完毕后，就形成了二旁封闭，厚为 0.1 公厘的杯。而另二面留有孔隙（毛细空间）。通过这些空隙，把杯充满。卡略斯娃杯有二个卡略斯娃网，每个网有 225 个大的方块（15 行，每行 15 个格子），有纵列和横列都划上正交格线的及未划上格线的。每一个划上格线的大方块里有 16 个小块，每一个小方块的每边为 0.05 公厘。我们是用氧化铝涂料粒子来确定其通过的时间的，也即是所谓通过小方块的时间。

测量方法如下述：卡略斯娃杯和复盖玻璃用乙醇清洗干净，并用法兰绒擦干。研磨复盖玻璃和杯子，一直到旁侧板出现牛顿环时为止。然后把杯放于放大 600 倍之显微镜下（图 2），在杯的横断槽上，预先插上二个铂电极，滴上几滴混于适当有机溶剂中的氧化铝悬浮体。电极电压由电子稳定器供给，并可由 0 调至

400伏。然后观察悬浮体微粒的移动，用秒表来测定微粒通过小方格的时间。从40~50次计算数中求出平均值。

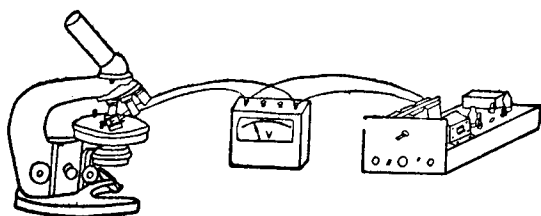


图 2

我們曾研究了氧化鋁微粒在醋酸酯（醋酸戊酯，醋酸丁酯，醋酸乙酯）、二乙酸二乙酯（草酸酯）、飽和的单元醇（甲醇，乙醇，正丁醇，異戊醇）、丙酮中的移动性，同样亦在1比1的比例下酯和丙酮及酯和酒精混合液中之移动性，在所有情况下观察氧化鋁粒子的移动都是趋向阳极。测定的結果列于表1。从表上可見，氧化鋁粒子移动速度最快的是在1比1的醋酸戊酯和丙酮之混合液中。很明显，丙酮在这个情况下是过程之促进剂。因光在醋酸戊酯中移动过程之速度大約要慢 $\frac{2}{3}$ 。在醋酸丁酯中丙酮也能促使电泳过程加快一倍，所有上述之材料均指丙酮和溶剂之比例为1比1时而言的。

由于丙酮和甲醇揮发度很高，因之使我們在这几种溶剂中得不到滿意的定量結果。应指明，在显微鏡下，在醋酸丁酯中，特别是醋酸乙酯和二乙酸二乙酯中，氧化鋁粒子形成明显可見的移动性很小的凝聚体。

由表1可見，在由高級醇所組成的酯中氧化鋁粒子移动性增长，例如在醋酸乙酯中的移动性是0，在醋酸丁酯中的移动性是 1.3×10^{-5} 公分/秒·伏，而在醋酸戊酯中是 1.9×10^{-5} 公分/秒·伏。

很明显，在联结有 (C_nH_{2n+1}) 特性原子团的酯中，氧化鋁粒子的移动性是随着 n 指数之增长而增加。必須指出，复盖性能是随着趋向高級酯而增加。由表1可看出，在醋酸戊酯——丙

表 1

序 号	溶 剂	悬 浮 剂 浓 度	分 子 式	移动性公分/秒·伏特
1	甲 醇	2	CH_3OH	—
2	乙 醇	2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—
3	正 乙 醇	2	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	5×10^{-6}
4	异 戊 醇	2	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	7×10^{-6}
5	酯 酸 乙 酯	2	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$	0
6	酯 酸 丁 酯	2	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$	1.3×10^{-5}
7	酯 酸 戊 酯	2	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	1.9×10^{-5}
8	草 酸 二 乙 酯	2		0
9	正丁醇加丙酮 (1:1)	2		1.3×10^{-5}
10	异戊醇加丙酮	2		2×10^{-5}
11	酯酸戊酯加丙酮			6.5×10^{-5}
12	酯酸丁酯加丙酮			2.5×10^{-5}

酮，酯酸丁酯——丙酮，丙酮——异戊醇的混合液中，氧化铝微粒的移动性为最大。从这些数据中可知，在这些介质中阳向电泳之过程是最强烈的。

三、研究氧化铝在各种有机溶剂中之涂复性

繪制 $P, d=f(u)$ 及 $P, d=f(t)$ 关系曲线以确定涂复性能和把各种涂料比較一下。式中， P ——单位表面上涂层之增重量； d ——一边涂复之厚度； u, t ——相当的涂复电压和时间。

在画曲线 $P, d=f(u)$ 时，涂复时间保持不变，为 10 秒鐘；在画 $P, d=f(t)$ 曲线时，直流电压保持不变，为 150 伏。

須指明，我們特意未将涂复曲线列入对单位时间之关系内，因为測量証明， $P, d=f(t)$ 的关系一般具有明显的非直线性。电泳涂复是用长为 35 公厘、絲徑为 250 微米的特制的 V 形折叠式热絲。涂复的容器是一只直径为 4.5 公分的圓筒，热絲在氩气爐内进行焙燒，温度是 1650°C，时间是 3 分鐘。用作涂复热絲之氧

化鉛共三批，批号为 243、256、260。溶剂須蒸餾后采用。粘結剂除了特別注明的以外，其它的采用現在生产中用于电泳涂料中的粘結剂。粘度应是 500~600 厘泊〔以高潑来拉(Гоншера) 落球粘度計測定〕。

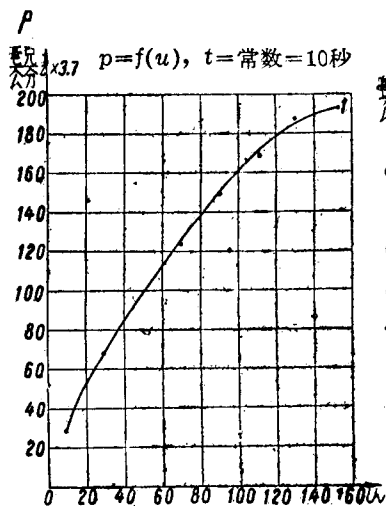


图 3

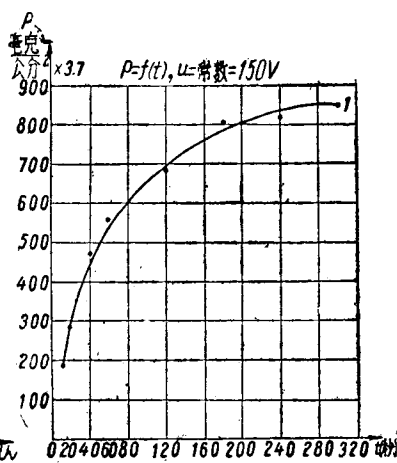


图 5

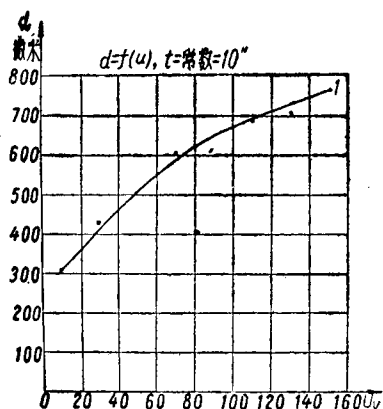


图 4

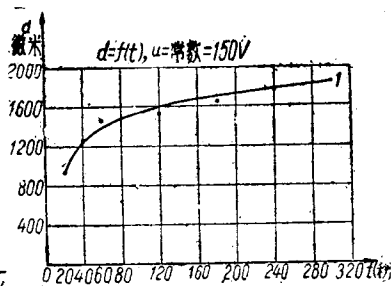


图 6

我們使用下列醇类: 甲醇、乙醇、丁醇、異戊醇。酯类: 醋酸乙

酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯及丙酮，图3~6表示了 $P, d = f(u, t)$ 的关系。用K1-260批氧化铝。

以甲醇为悬浮体(图3~6中1之曲线)配制涂料之配方是200克氧化铝和160公分³溶剂，如涂料已配好，就加上10公分³粘結剂。

从所研究的曲线中可看到，阳向电泳时复盖性能很大，比阴向电泳之涂复性能要强得多。阴向电泳复盖性能之曲线将载于下面。不采用粘結剂的涂复是很有意思的。同时，必须指出，即没有粘結剂之涂料涂复层焙烧后有裂缝，特别是热丝之弯折处裂缝更多。图7、8上的曲线即是加上粘結剂后，它对甲醇悬浮体涂复性能之影响。纵座标上注的是涂复之重量和厚度，而横座标

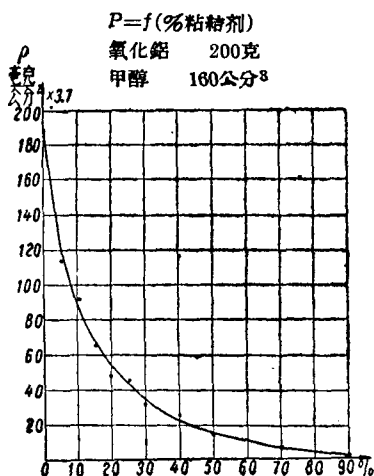


图 7

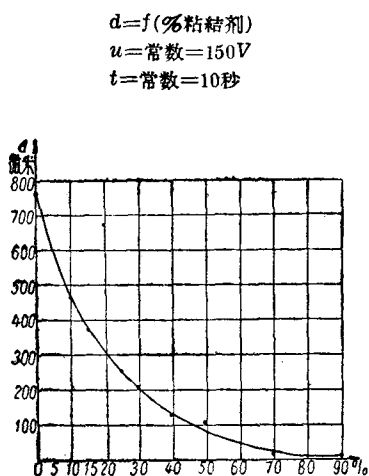


图 8

上注的是加入涂料内之粘結剂数量(与悬浮体体积之百分比)。加入粘結剂后，涂料之复盖性能剧烈下降，当加上10%粘結剂后涂料之复盖性能几乎减少 $1/2$ 。如果注意到涂料粘度的显著增大，则这种结果是完全可以理解的。粘結剂加入量从3%起，涂层就能牢固的附着。焙烧后的裂缝亦不很多。图9、10、11、12上所载的是具有下列成分的实际悬浮体的复盖性能之曲线：

氧化铝 Al_2O_3 ——200克；

甲醇 CH_3OH ——160公分³;

粘結剂——10公分³。

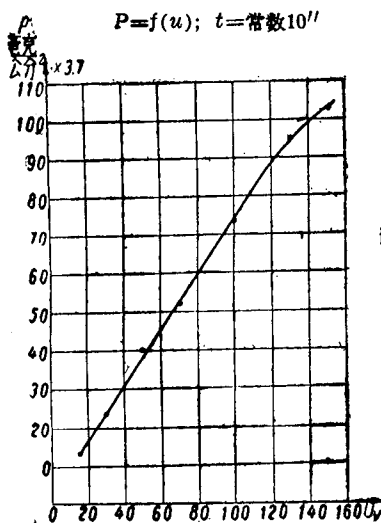


图 9

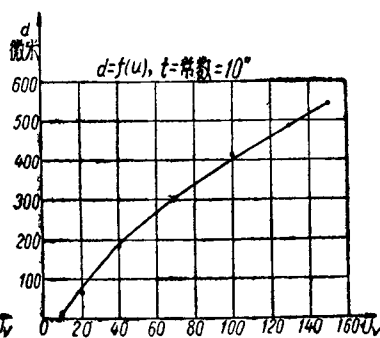


图 10

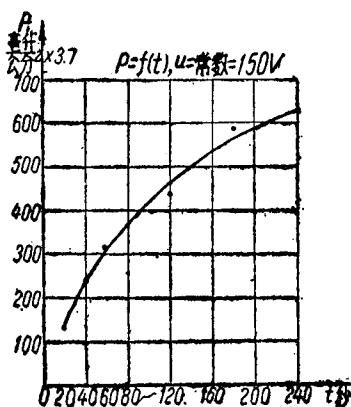


图 11

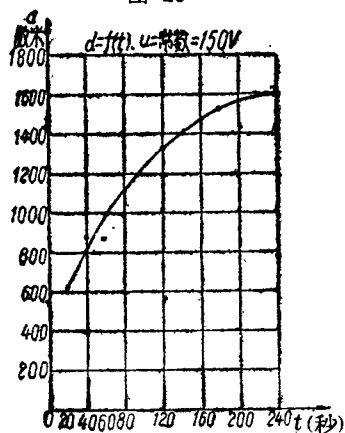


图 12

可以看出，相应于 $u=150$ 伏、 $t=10$ 秒之点（图 9、10），完全同相当于图 7、8 之点符合。

在繪制 3% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的甲醇溶液加入量与涂层增重的关系曲綫中, 得到了很有趣的結果。从图13中可見, 当加入 0.3% 体积的硝酸鈰的溶液时, 已足够使其复盖性能降低一幂次方左右。当繼續加入时 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ 的加入量超过 0.4% 时, 实际上对电泳过程无影响, 曲綫一直画到 30% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 但图上只表示加

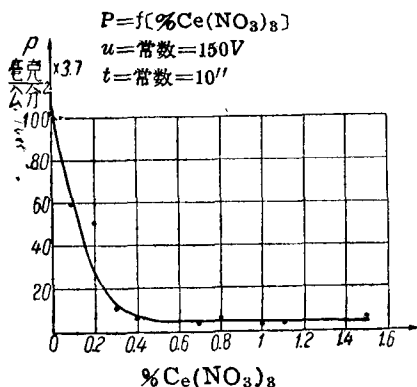


图 13

到 1.6%], 阳向电泳繼續进行, 与此同时画下阳向电泳涂复之曲綫。因此, 当加入硝酸鈰的甲醇溶液时, 发现同时有二个过程在进行: 阳向电泳和阴向电泳。自 0.4~0.5% 起阳向电泳对加入硝酸鈰不敏感, 如不計稀釋的影响, 則硝酸鈰对阴向电泳的影响程度較大。

如果用乙醇来做分散介質, 亦观察到氧化铝的阳向电泳。同时此时之复盖性能比在甲醇中高一些。相应之曲綫列于图 14、15 中。

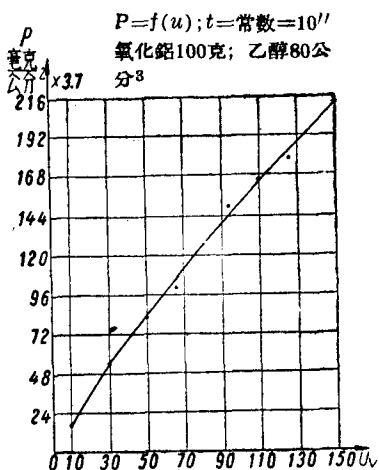


图 14

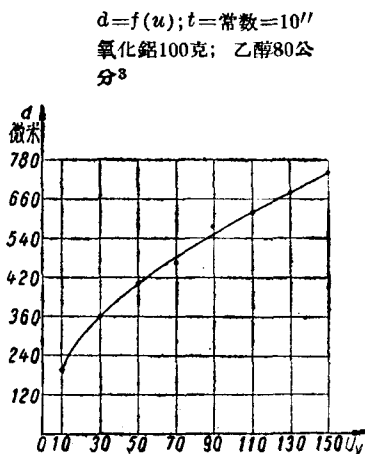


图 15

指出这一点是很有意义的，即于氧化铝乙醇悬浮体中加入醋酸戊酯，就会使其复盖性能降低。而加入约20%的丙酮时，相反

$$P=f(u); t=\text{常数}=10''$$

氧化铝—200克；醇—160公分³

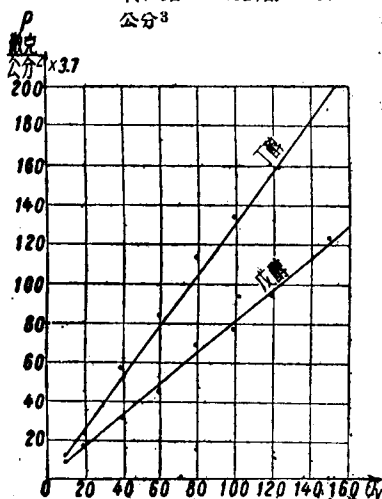


图 16

$$P=f(t); u=\text{常数}=150V$$

氧化铝—200克；醇—160公分³

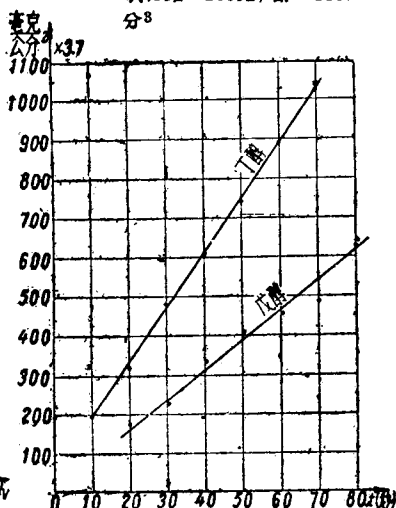


图 18

$$d=f(u); t=\text{常数}=10''$$

氧化铝—200克；丁醇—160公分³

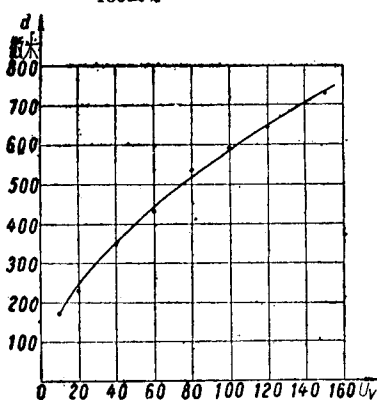


图 17

$$P=f(\% \text{丙酮}); u=\text{常数}=160V; t=\text{常数}=10''$$

氧化铝—200克；醇—160公分³

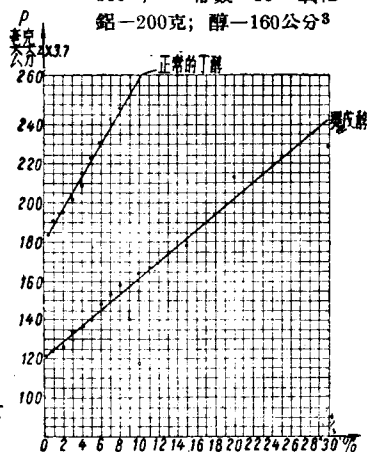


图 19