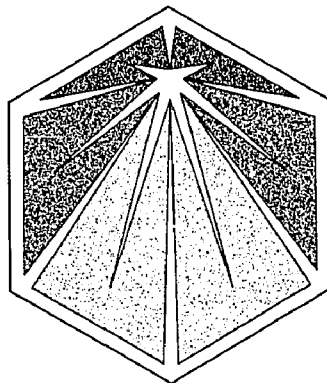


Ministério da Aeronáutica
Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento
Centro Técnico Aeroespacial



PROCESSOS DE PREPARAÇÃO,
DEPOSIÇÃO E ANÁLISE DE SUBSTÂNCIAS
EMISSORAS DE ELÉTRONS

B.M. Verdelli Romão

A. Muraro Jr.

L.A.B. Tessarotto

Jiro Takahashi¹

NOTA TÉCNICA IEAv-006/92 (set 92)

¹Instituto de Física, USP-SP

NOTA TÉCNICA
IEAv/NT-006/92
02 set 92.

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados da otimização dos processos de preparação e deposição de substâncias de emissão termoiônica, utilizadas em catodos de óxidos que são empregados no canhão do acelerador linear de elétrons do IEAv.

ABSTRACT

This paper shows the results of the optimization of the processes of preparation and deposition of thermionic emissive substances that are used in the oxide-cathodes which are utilized in the gun of the IEAv linear electron accelerator.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	PROCESSO DE PREPARAÇÃO DAS TINTAS	1
3	PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DA TINTA	3
4	ANÁLISE POR RAIOS-X E SEM-EDS	3
5	ARRANJO EXPERIMENTAL	8
6	PROCESSO DE ATIVAÇÃO DOS CATODOS	11
7	RESULTADOS	11
8	CONCLUSÃO	13
	REFERÊNCIAS	14
	APÊNDICE - Características do Catodo Philips	15

1 INTRODUÇÃO

O dispositivo emissor de elétrons mais comum é o catodo termoiônico. A emissão termoiônica resulta da absorção de suficiente energia térmica pelos elétrons da banda de condução, fazendo com que estes vençam a barreira representada pela função de trabalho do metal que compõe o catodo e se libertem da superfície do mesmo.

Os catodos de óxidos são os mais conhecidos e os mais utilizados, embora não sejam aplicáveis a altas densidades de corrente (maiores que 10 A/cm²). São constituídos por uma camada emissora formada por óxidos alcalinos terrosos que é depositada sobre uma base metálica.

Neste trabalho, o propósito principal é estudar a camada emissora de elétrons com respeito às condições de preparação, deposição, ativação e emissividade. O estudo visa obter formulações com melhores rendimentos de emissividade para os catodos óxidos, utilizados no canhão do acelerador linear de elétrons do IEAV, uma vez que o desenvolvimento de catodos dispenser (que possuem maiores vantagens como: reativação, maior tempo de vida, etc.) no Instituto ainda está em sua fase inicial e a importação destes é demorada e custosa.

Na seção 2 descreve-se o processo para preparação das camadas emissoras em forma de uma suspensão de carbonatos alcalino-terrosos.

Na seção 3 são descritos os métodos mais comuns para deposição das camadas emissoras sobre o catodo e é detalhado o método de deposição por pincel, selecionado devido às características do catodo utilizado neste trabalho.

Os resultados das análises do catodo comercial da Philips (vide Apêndice) que equipa os seus cinescópios (usado como padrão de comparação) e das tintas emissoras testadas são detalhados na seção 4. Foram usadas as técnicas de fluorescência de raios-X e SEM-EDS (Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive Spectroscopy).

O arranjo experimental no qual se utiliza um testador de catodos é descrito na seção 5, e, na seção 6, são discutidas as etapas do processo de ativação do catodo.

2 PROCESSO DE PREPARAÇÃO DAS TINTAS

Desde que os óxidos dos elementos alcalino terrosos não são estáveis quimicamente ao ar, os depósitos precisam ser aplicados em forma de carbonatos que se converterão em seus respectivos óxidos durante o processo de ativação do catodo. Comercialmente, os carbonatos mais usados são os carbonatos duplos de Ba e Sr - (BaSr)CO₃ e os carbonatos triplos de Ba, Sr e Ca - (BaSrCa)CO₃.

Para melhorar a adesão dos carbonatos à base metálica dos catodos, adiciona-se aos mesmos uma mistura de solventes e ligantes ("binder") formando-se uma suspensão (tinta).

No presente estudo de emissividade, testou-se duas formulações de tinta, utilizando-se carbonatos triplos; em ambas, o carbonato triplo foi cedido pela indústria de válvulas RCA. Não existe no mercado nacional nenhum fornecedor desse material e a importação só pode ser feita em quantidades grandes. Devido à essas dificuldades, iniciaram-se os testes para obtenção dos carbonatos pelo método da co-precipitação. Os carbonatos foram secados em estufa a 110°C por 12 horas e resfriados em dessecador antes de serem pesados.

As formulações das tintas são:

Formulação 1 [1]

- carbonatos - 200 g
- acetato de amila - 400 ml
- “binder” - 60 ml

Composição do “binder”:

1. nitrocelulose 25 s - 12,2%
2. álcool etílico anidro - 6,6%
3. acetato de amila - 81,2%

Formulação 2 [2] (por litro de suspensão):

- carbonatos - 432 g
- acetato de butila - 59 ml
- oxalato dietila - 61 ml
- álcool etílico anidro - 264 ml
- “binder” - 428 ml

Composição do “binder”:

1. nitrocelulose 60-80 s - 29,6 g
2. acetato de butila - 863 ml

sendo "s" a unidade usada em medidas de viscosidade da nitrocelulose ("s": segundos). Em ambas formulações a tinta é moída e homogênicizada em moinho de bolas por 72 horas, sendo lembrada a importância do tamanho relativo das bolas de alumina e do volume do recipiente [1]. Para evitar a sedimentação mantém-se a tinta sob constante agitação. O frasco selado contendo a tinta é colocado sobre dois cilindros paralelos mantidos em rotação por um motor elétrico. Deve-se evitar a estocagem da tinta por longos períodos devido ao processo de envelhecimento da nitrocelulose que prejudica a emissividade e a aderência (informações da Philips mencionam um prazo de estocagem de um ano, em geladeira).

3 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DA TINTA

São quatro os processos de deposição mais conhecidos: sedimentação, spray, eletroforese e pintura por pincel.

No método de sedimentação, a peça a ser recoberta é simplesmente mergulhada na suspensão de carbonatos, retirada e secada.

A deposição por spray utiliza uma pistola de ar comprimido de onde um jato da tinta em forma de "spray" atinge a peça a uma distância constante. Desperdiça-se muita tinta neste processo. Está em fase de teste a utilização de um aerógrafo para evitar esse problema.

A deposição por eletroforese é obtida pela imersão da peça e um segundo eletrodo em uma suspensão de composição adequada e aplicando entre os eletrodos um potencial de 10 a 100 volts. Obtém-se por esse processo um depósito de espessura uniforme e reprodutiva [3].

Os três métodos acima não puderam ser testados pois a área do catodo disponível é muito pequena ($0,031 \text{ cm}^2$).

O processo de deposição por pincel foi utilizado em uma câmara seca tipo "Glove-Box" na qual é feita uma descontaminação para eliminação de resíduos e, principalmente, de umidade. Esta operação consiste em produzir vácuo na câmara e depois injetar nitrogênio ultra-seco. Repete-se esta operação algumas vezes, mantendo-se a câmara em atmosfera positiva de nitrogênio. O depósito é feito deixando-se cair uma gota da tinta sobre a superfície metálica do catodo e removendo-se o excesso com o auxílio do pincel. A tinta é seca em atmosfera de nitrogênio no interior da câmara.

4 ANÁLISE POR RAIOS-X E SEM-EDS

Com o propósito de caracterizar o catodo da Philips, que foi usado como padrão, foram realizadas análises por fluorescência de raios-X e SEM-EDS. Também foi efetuada análise por fluorescência de raios-X no carbonato seco da RCA para determinação dos elementos químicos da sua composição.

Na análise por raios-X da base metálica do catodo da Philips foram detectados os seguintes elementos: níquel, ferro, zinco e cobalto. Isto é interessante, pois a base metálica é normalmente feita de níquel dopado com ativadores (Mg, Al, Co, Zn) que aceleram o processo de ativação ($\text{BaO} \rightarrow \text{Ba}$) [4].

Com relação a camada emissora do catodo Philips, o espectro de raios-X indicou a presença dos elementos químicos: bário e estrôncio. Por meio de tratamento térmico a 500 °C da amostra, foi detectada a formação da fase dos carbonatos duplos.

Para o carbonato da RCA, a análise de raios-X indicou a presença dos elementos bário, estrôncio e cálcio.

As análises acima permitiram identificar os elementos que compõem os carbonatos, porém não foi possível obter as proporções estequiométricas destes devido a falta de métodos de análises quantitativas (falta de padrão para comparação).

Foi também realizado um estudo micrográfico por SEM, da condição superficial das duas formulações da tinta (vide seção 2) e da tinta que recobre o catodo da Philips. O objetivo desta análise é a comparação visual da microestrutura das tintas de formulação 1 e formulação 2 com aquela da camada depositada sobre o catodo Philips.

Foram analisadas a porosidade e a uniformidade dos grãos. A sequência de fotos enumeradas abaixo mostra estas análises:

1. tinta que recobre o catodo da Philips - partículas pequenas, arredondadas e pouca porosidade;
2. mesma tinta acima após o processo de ativação - maior porosidade e partículas formando aglomerados uniformes;
3. formulação 2 - partículas menores que as encontradas no catodo da Philips e grande porosidade;
4. formulação 2 - após processo de moagem, partículas menores, mas mantendo a mesma porosidade da foto 3;
5. formulação 1, seguindo o processo descrito na seção 2 (preparação) - partículas alongadas e baixa porosidade (partículas bem coesas);
6. formulação 2, preparada no laboratório de química da Divisão, utilizando o processo descrito na seção 2 (preparação) - quantidade maior de partículas alongadas e também aumento da porosidade, em relação a foto 5.

Paralelamente à análise por SEM, foi utilizada a análise por micro-sonda para mais uma verificação qualitativa dos elementos químicos existentes nas tintas. Na tinta Philips (foto 1) foi detectado somente bário. O estrôncio não foi detectado por falta de resolução do aparelho.

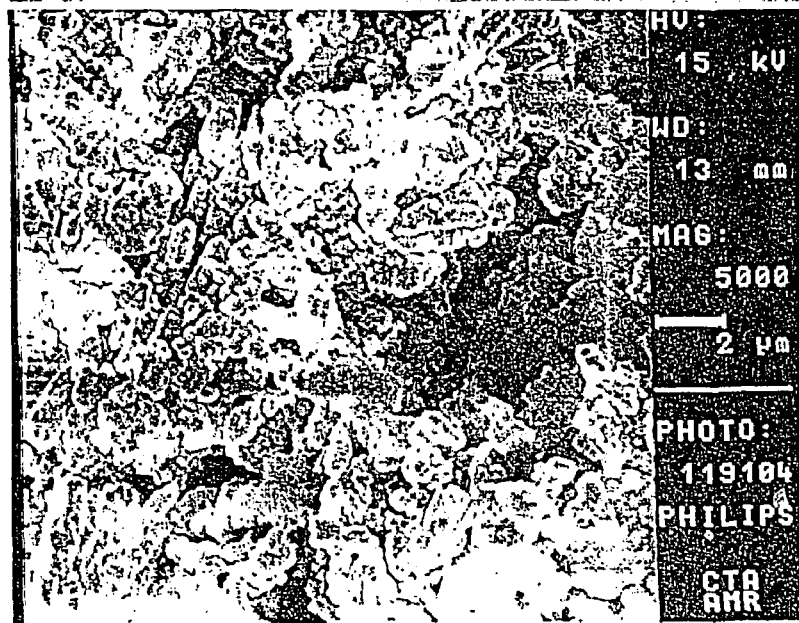


FOTO 1

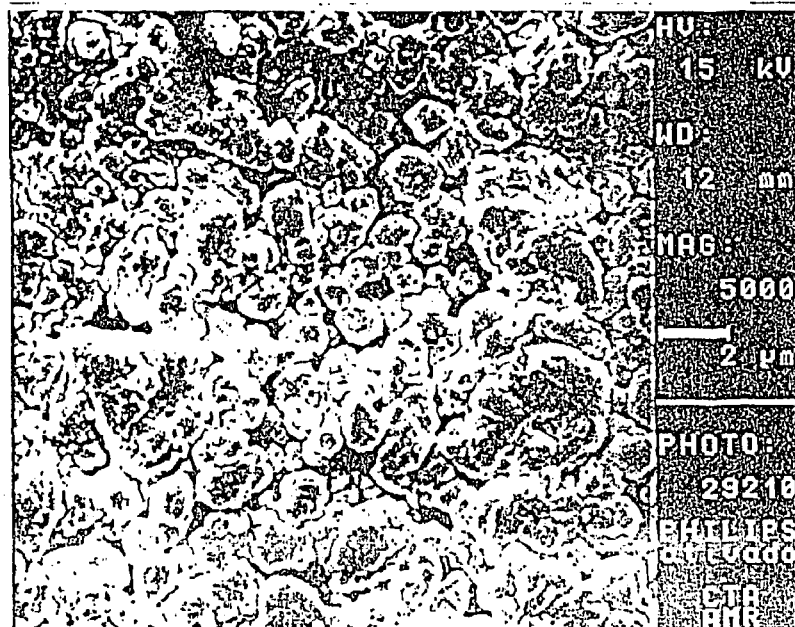


FOTO 2

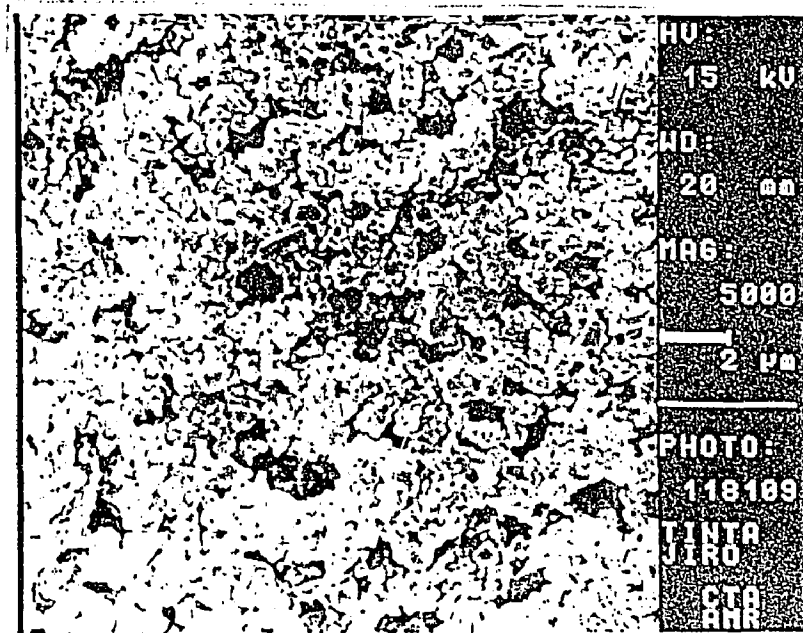


FOTO 3



FOTO 4

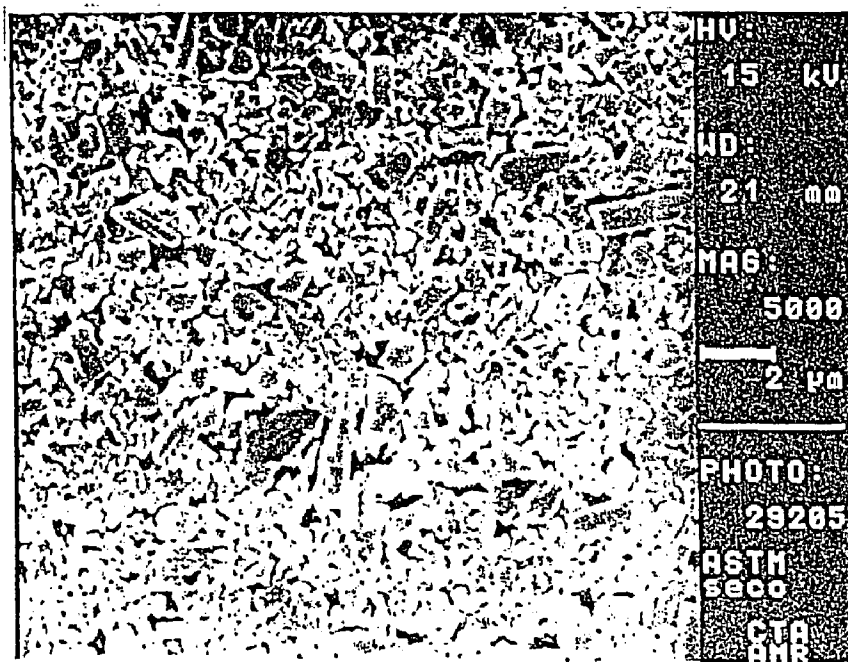


FOTO 5



FOTO 6

Nas tintas de formulação 1 (foto 5) e formulação 2 (foto 6) foram detectados bário, estrôncio e cálcio, confirmando a análise de Raio-X feita no carbonato seco da RCA.

Visualmente, a tinta de formulação 2 preparada no IEAv (foto 6), teve um aspecto semelhante (em porosidade) em relação à tinta Philips (foto 1), podendo ser este um dos fatores que levaram ambas a terem um comportamento de emissividade bastante próximos.

5 ARRANJO EXPERIMENTAL

Para as medidas da emissividade foi utilizado um testador de catodos, que é basicamente um diodo à vácuo, composto de três partes:

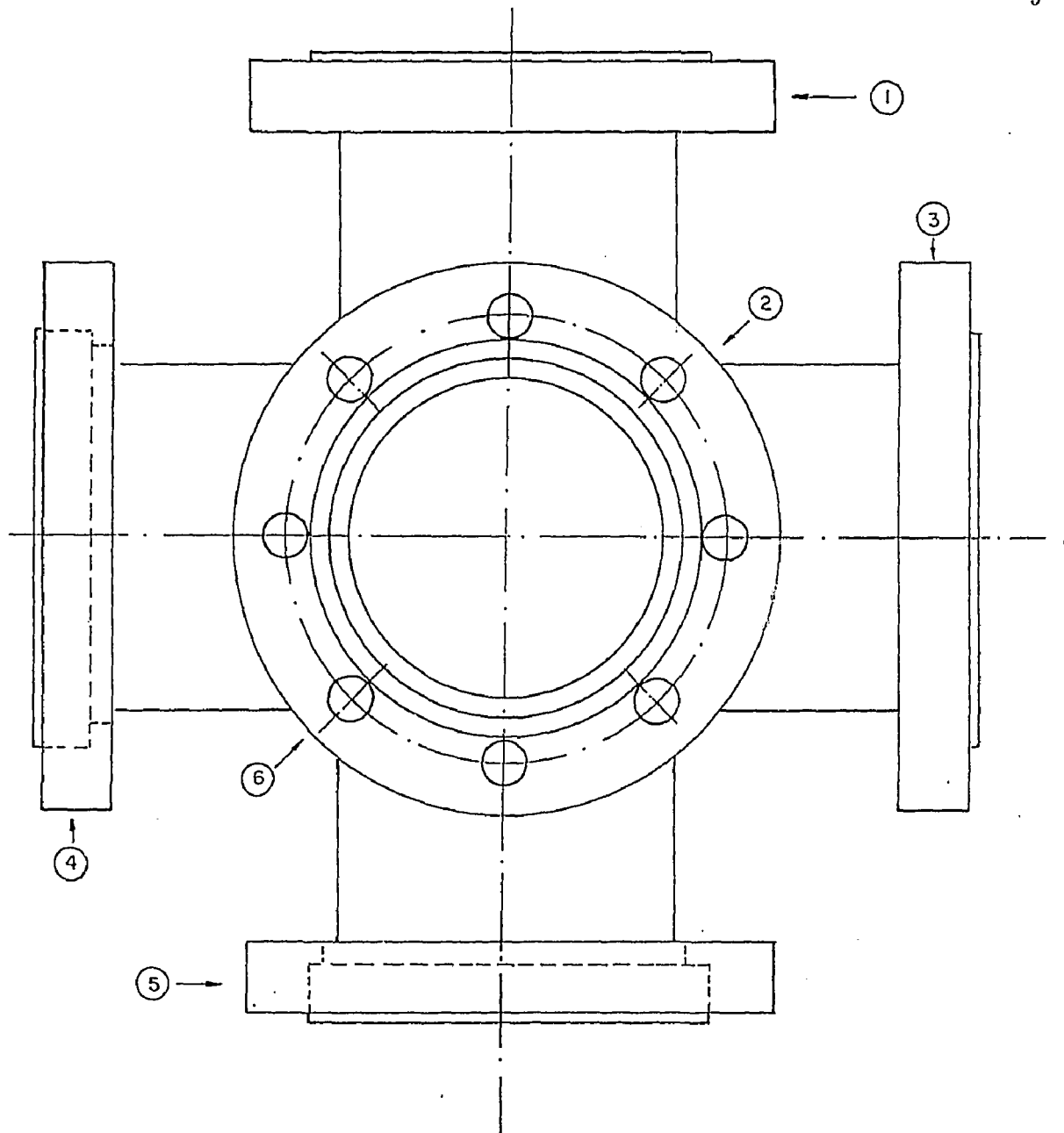
- câmara de vácuo (Figura 1),
- fontes de alimentação do filamento e de polarização,
- sistema de vácuo.

O anodo é constituído por uma chapa metálica de tântalo, com 30 mm de diâmetro e 0,3 mm de espessura, situada a aproximadamente 2,0 mm do catodo. Para evitar aquecimento excessivo, o anodo pode ser refrigerado a ar, através da haste metálica que o suporta. O catodo foi também circundado por um anel metálico de molibdênio de 30 mm de diâmetro, para evitar que os elétrons retroespalhados pelo anodo (que possui uma área muito maior que o catodo) se percam durante a emissão, acusando deste modo uma medida incorreta de corrente. Ou seja, o anel com mesmo diâmetro do anodo produz um campo elétrico mais uniforme entre estes dois anéis, fazendo com que os elétrons que possam sair do anodo, retornem a ele.

O filamento é alimentado por uma fonte DC de 0 - 30 V e 20 A. A polarização anodo-catodo é feita por uma fonte DC de 0 - 3000 V. A alimentação do filamento e a polarização do catodo são transmitidos ao interior da câmara por meio de passadores cerâmicos. O anodo também é alimentado por meio de um passador cerâmico. O desenho esquemático das ligações é mostrado na Figura 2.

O vácuo é feito por uma bomba turbomolecular de 240 l/s, com pré-vácuo feito com uma bomba mecânica de 4 m³/h. A pressão do sistema é monitorada por um medidor tipo catodo frio instalado em uma das aberturas da câmara.

O padrão de emissividade foi obtido utilizando-se o catodo Philips completo (base metálica de níquel mais camada emissora depositada sobre ela). Nos testes subsequentes de emissividade, usando-se as tintas com a formulação 1 e a formulação 2, utilizou-se a mesma base metálica retirando-se somente a camada emissora e depositando-se uma nova camada com a tinta de interesse. O objetivo foi manter constante todos os parâmetros possíveis, para se avaliar somente a emissividade das tintas em relação às suas formulações.



- 1 FLANGE COM CABEÇA SENSORA DO MEDIDOR DE PRESSÃO.
- 2 FLANGE COM VISOR DE VIDRO.
- 3 FLANGE DO ANODO
- 4 FLANGE DO FILAMENTO/CATODO
- 5 FLANGE FECHADA
- 6 CONEXÃO COM O SISTEMA DE VÁCUO

FIG. 1 — CRUZETA DE AÇO INOX DO TESTADOR DE CATODOS

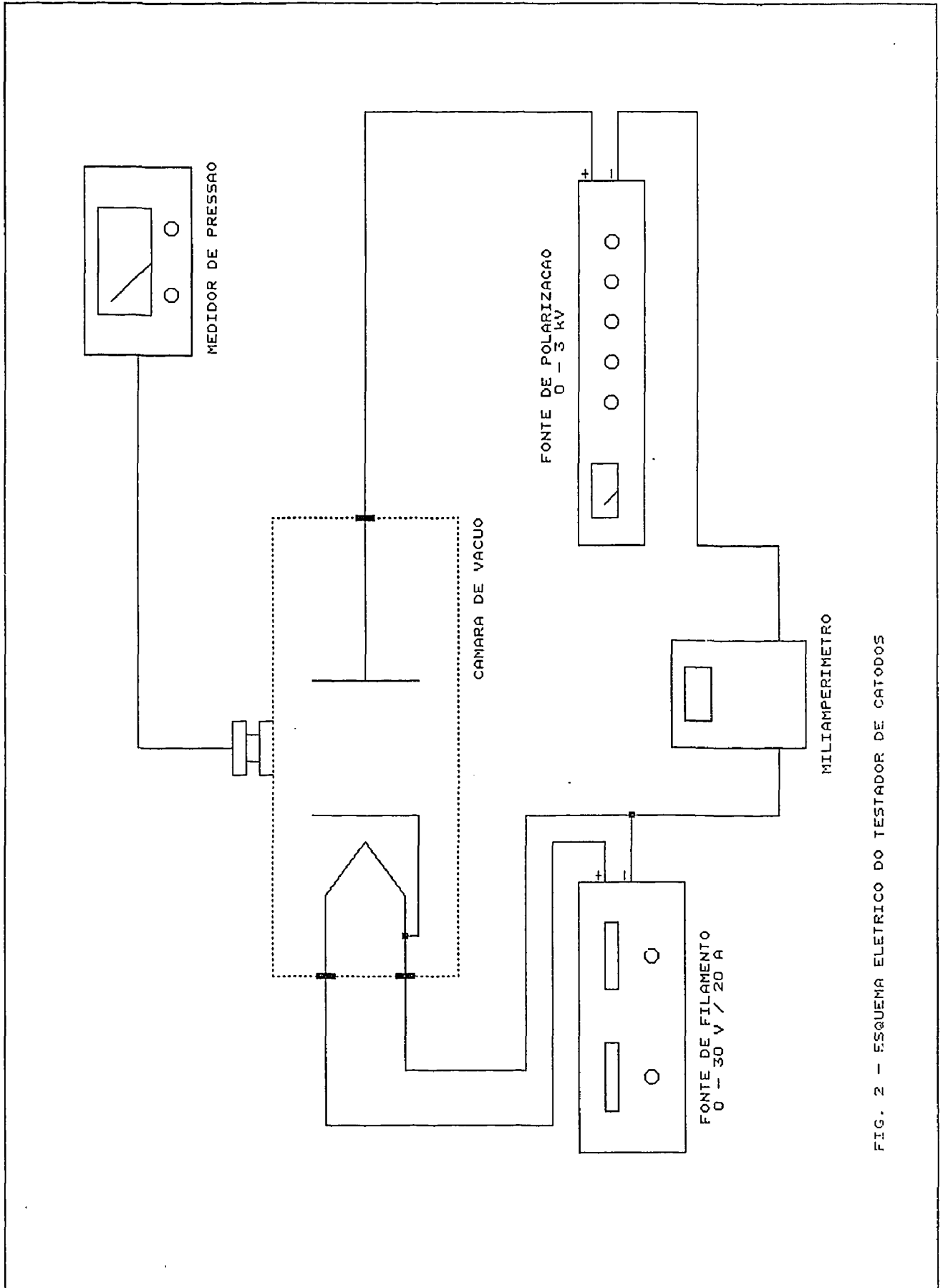


FIG. 2 - ESQUEMA ELETRICO DO TESTADOR DE CATODOS

6 PROCESSO DE ATIVAÇÃO DOS CATODOS

A ativação dos catodos óxidos envolve três etapas:

- remoção do "binder" de nitrocelulose,
- conversão dos carbonatos em óxidos,
- redução parcial dos óxidos na interface metal-depósito para produção de bário livre através da camada por difusão.

O "binder" é removido por evaporação quando o catodo é aquecido a uma temperatura de aproximadamente 500 °C. A conversão dos carbonatos em óxidos ocorre à uma temperatura de brilhaça entre 850 e 900 °C.

A ativação é completada aumentando-se a temperatura do catodo por alguns segundos entre 1000 e 1200 °C, dependendo do tipo da tinta e da base metálica. A temperatura é então reduzida para uma faixa de operação entre 775 e 825 °C, a fim de estabilizar a emissão.

Estas etapas do processo podem ser visualizadas durante os experimentos no laboratório de maneira indireta, onde é monitorada a pressão no interior da câmara de vácuo. Na primeira etapa a pressão não excede 10^{-5} mbar e torna a cair rapidamente durante os processos sucessivos de aquecimento. Na segunda etapa, a pressão de 10^{-5} mbar é facilmente alcançada e cai lentamente, enquanto o processo de conversão dos carbonatos está em atividade. Por fim, na terceira etapa, quando o processo de conversão termina, a pressão fica entre 10^{-7} mbar e 10^{-8} mbar e a emissão tem início, sendo verificado pela passagem de corrente através do miliamperímetro (vide Fig. 2) [5]. O processo de ativação é realizado a uma pressão menor que 10^{-5} mbar para evitar contaminação da tinta depositada.

7 RESULTADOS

Os primeiros testes de emissividade das tintas de formulação 1 e formulação 2 apresentaram um resultado inferior ao do padrão adotado (catodo Philips).

Com o aperfeiçoamento dos procedimentos de preparação das tintas (secagem dos carbonatos e moagem) e dos métodos de deposição, as formulações 1 e 2 apresentaram comportamentos semelhantes ao do catodo padrão.

O comportamento da curva de emissividade de corrente das duas formulações de tinta e do catodo padrão é visualizado na Figura 3. O ponto de saturação de emissividade (considerando as condições de montagem do sistema descrito na seção 5) das três tintas foram praticamente idênticas, situando-se entre 35 e 40 V de tensão entre anodo e catodo.

A saturação ocorre devido a impossibilidade do catodo fornecer elétrons suficientes para o aumento da corrente com a mesma temperatura de catodo (tensão de filamento). Todos

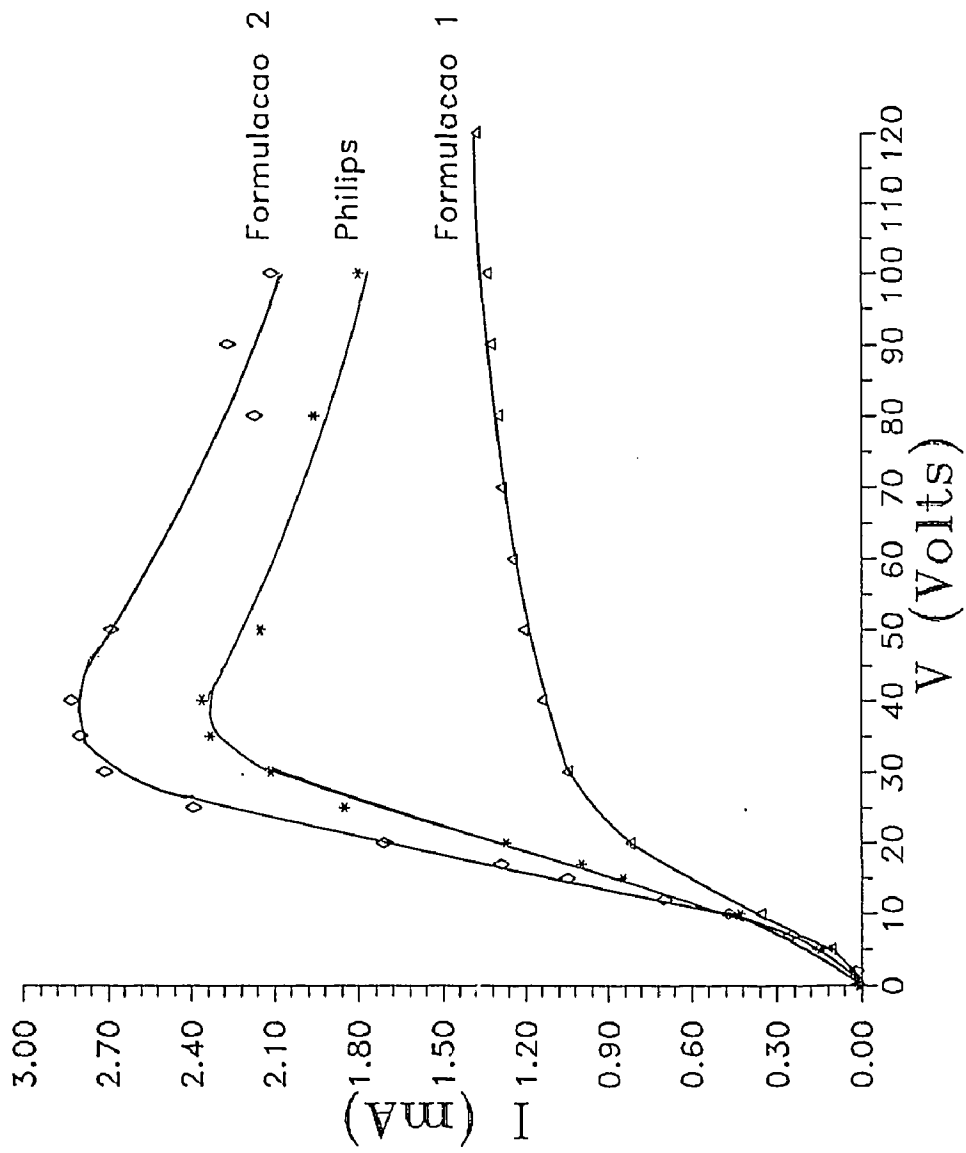


FIG. 3 - CORRENTES MEDIDAS APÓS 42 HORAS DE FUNCIONAMENTO CONTINUO

os elétrons produzidos são atraídos para o anodo instantaneamente.

Nas condições apresentadas na Figura 3, observa-se que a tinta da formulação 2 obteve um desempenho superior à tinta do catodo Philips. Porém, no aspecto geral, ao se calcular a densidade de corrente média das tintas, a tinta do catodo Philips manteve uma emissão superior às outras duas. Isto pode ser visto na tabela abaixo, considerando-se uma área pintada de 0,03 cm².

Fórmula Tinta	Corrente Média (mA)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	% Relação à Philips
Philips	2,182	69,5	100
Fórmulação 1	1,282	40,8	59
Fórmulação 2	1,707	54,3	78

Para avaliação da emissividade, o filamento foi operado numa faixa entre 5,0 e 7,0 V e a tensão de polarização anodo-catodo foi variada em etapas, de 0 até 120 V.

8 CONCLUSÃO

Com o aperfeiçoamento das técnicas de preparação e deposição, o desempenho das tintas emissoras preparadas no laboratório atingiu níveis satisfatórios.

A comprovação desse fato foi obtida por meio da análise visual dos depósitos e do sensível aumento na emissividade. A porosidade e o tamanho de grão se aproximaram do depósito do catodo Philips, usado como referência.

A avaliação definitiva do comportamento das tintas será feita com o estudo de aspectos importantes tais como:

- vida útil dos catodos,
- proporção percentual ideal de bário, estrôncio e cálcio na composição dos carbonatos,
- nível de deterioração da tinta em função do tempo,
- testes de outros processos de deposição da tinta.

Com os resultados obtidos nesta fase do trabalho, definiu-se que a tinta de formulação 2 (utilizando o processo de preparação descrito na seção 2) atendeu às expectativas e será utilizada para as pinturas posteriores do catodo do canhão do acelerador linear de elétrons do IEAv.

Agradecimentos: Os autores agradecem o apoio do IAE-AMR na pessoa do Eng. Francisco C.L. de Melo pelas análises realizadas e o Sr. Takuzi Sakamoto, Gerente do Departamento de Garantia de Qualidade da Philips Componentes de São José dos Campos, pela doação dos catodos utilizados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Testing Relative Thermionic Properties of Electron Tube Materials Using a Reference Cylindrical Diode, ASTM - F. 270-56.
- [2] Comunicação Particular, Prof. Jiro Takahashi, do Instituto de Física da USP/SP.
- [3] M. Benjamin and A.B. Osborn, "The Deposition of Oxide Coating by Cataphoresis", Trans. Faraday Soc., V. 36, Jan 1949.
- [4] Chemical Transport in Oxide Cathodes, Philips Research Reports, 26 (Dec. 1971).
- [5] Walter H. Kohl, "Materials and Techniques for Electron Tubes", Cap. 15, 1960.

APÊNDICE - Características do Catodo Philips

O catodo utilizado nos experimentos foi um catodo comercial fabricado pela Philips, cujas dimensões são vistas na Figura A1. As características são:

- Diâmetro do catodo pintado = 0,2 cm
- Resistência nominal do filamento = 5,8 ohms

A fixação do catodo no interior da câmara de vácuo é mostrado na Figura A2.

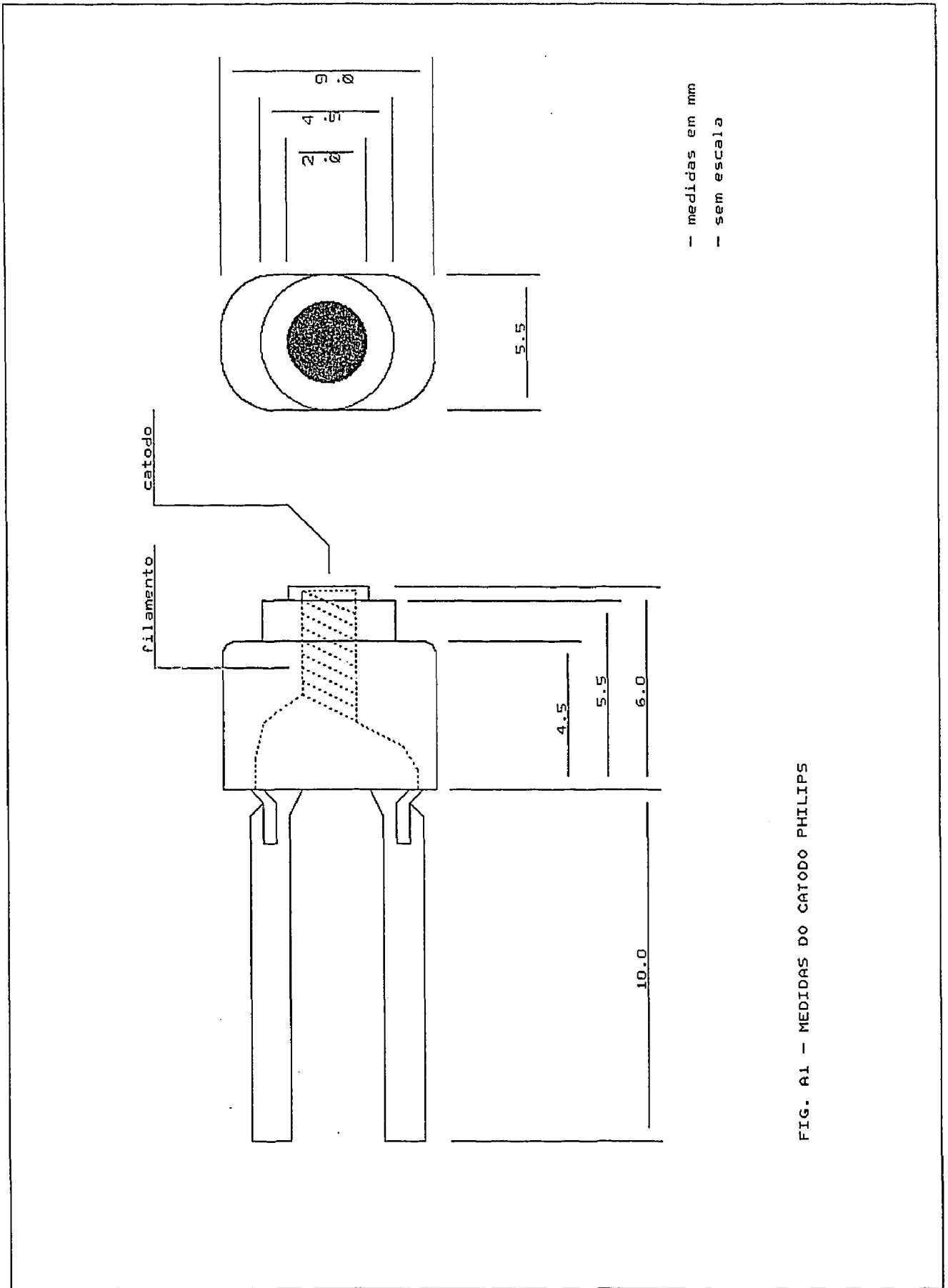


FIG. A1 - MEDIDAS DO CATODO PHILIPS

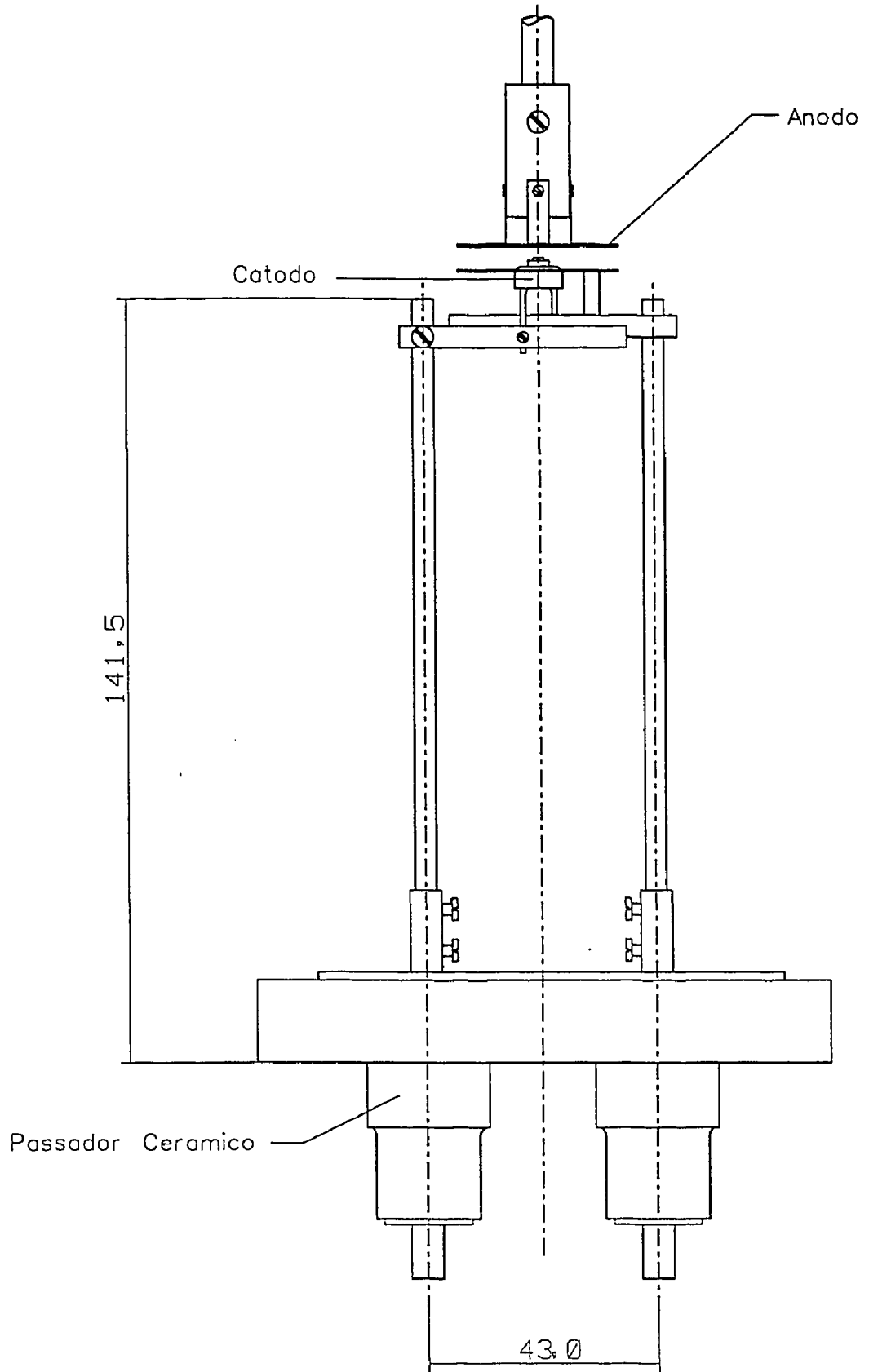


FIG. A2 - CONJUNTO TESTADOR DE CATODOS (dimensões em mm)