

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINATO DE BÁRIO E CÁLCIO DE ALTO GRAU DE PUREZA PARA CONSTRUÇÃO DE CATODOS TERMIÔNICOS COM RESERVATÓRIO PARA EMPREGO EM VÁLVULAS TWT

Vinícius Oliveira dos Santos e Frank Ferrer Sene  
Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo - CTMSP

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de válvulas de micro-ondas demanda um esforço de diversas áreas do conhecimento, incluindo-se a ciência e tecnologia de materiais. Catodos termiônicos são dispositivos fundamentais das válvulas de microondas, que com o auxílio de uma fonte de calor, fornecem elétrons livres que são acelerados para formar um feixe, que ao ser posteriormente desacelerado, emite radiação [1]. Um aparato empregado para este fim é a válvula de onda progressiva (TWT) dos radares de fragatas e da comunicação via satélite. A confiabilidade, o tempo de vida e as características da emissão termiônica da válvula estão relacionados à composição química do material eletroemissor usado na produção do feixe eletrônico. Catodos contendo aluminato de bário e cálcio, conjugados ao tungstênio apresentam baixa função trabalho, alta densidade de corrente e elevado tempo de vida.

## OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o domínio das etapas de produção do aluminato de bário e cálcio [2] e a elaboração de catodos termiônicos.

## METODOLOGIA

O aluminato de bário e cálcio foi sintetizado a partir de precursores de alta pureza (carbonato de bário, carbonato de cálcio e óxido de alumínio). Os precursores sob a forma de pó, foram pesados em balança analítica para obtenção da composição estequiométrica final  $5\text{BaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , homogeneizados em moinho de bolas de alumina de alta pureza com álcool etílico anidro. A relação carga massa para os precursores no moinho foi de 10:1 [3]. Após secagem o material foi submetido ao

processo térmico a  $1015^\circ\text{C}$  em forno elétrico tubular com atmosfera controlada para obtenção do aluminato. Dois procedimentos distintos foram utilizados nesta etapa. No processo completo, a amostra foi submetida à pirólise em atmosfera de  $\text{H}_2$  durante 5 horas e esfriada até a temperatura ambiente e em seguida submetida à calcinação em atmosfera de  $\text{O}_2$  durante 2 horas. No segundo procedimento, a produção do aluminato foi realizada utilizando-se apenas a etapa de calcinação durante 5 horas seguidas. As amostras foram caracterizadas utilizando-se DRX para determinação das fases cristalinas formadas, EDX para determinação da composição química e granulometria por laser para determinação da distribuição do tamanho das partículas. O binder contendo o aluminato foi preparado e aplicado à superfície do tungstênio poroso, previamente decoperizado.

## RESULTADOS

Os resultados da difratometria de raios X revelaram a formação do aluminato de bário e cálcio relacionados às estruturas cristalinas da fase  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$  (Figuras 1) presentes em todas as amostras. Este resultado indica que a produção do aluminato sem a pirólise é similar ao processo completo para a produção do aluminato.

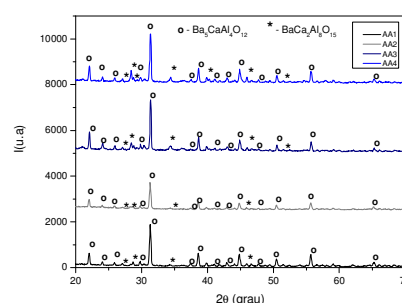
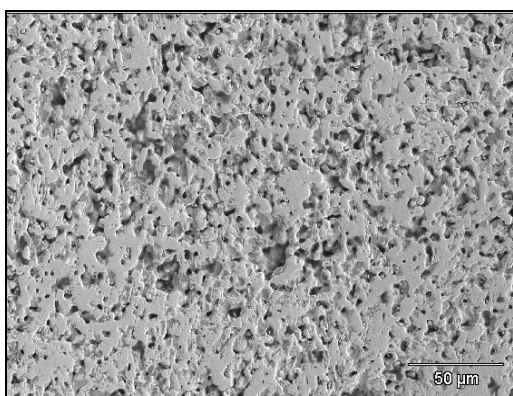


Figura 1. DRX das Amostras de Aluminato Obtido em Forno Elétrico e Atmosfera Controlada.

A fluorescência de raios X evidencia que o aluminato produzido com precursores de alta pureza apresenta menor teor de impurezas (Tab. 1), quando comparado aos precursores analíticos. Por meio da técnica de espalhamento *laser* foi possível determinar o tamanho médio das partículas das amostras de aluminato. Os resultados são adequados para a elaboração do catodo. A micrografia da Figura 2 apresenta a microestrutura da superfície de uma amostra de tungstênio previamente decoperizada. Pode-se observar a preservação de porosidade, indicando que esta superfície é adequada para o processo de impregnação do aluminato.



**Figura 2.** Micrografias Obtidas por MEV para a Amostra de Tungstênio Decoperizada.

**Tabela 1.** Resultados da Fluorescência de Raios X ( $\sigma = 0,05$  % massa).

Amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% massa)	BaO (% massa)	CaO (% massa)	SiO (% massa)	ZnO <sub>2</sub> (% massa)	Na <sub>2</sub> O (% massa)
AA3	17,43	67,80	14,50	0,10	0,03	0,10
A7	20,50	65,53	13,90	0,03	0,02	0,00

**Tabela 2.** Distribuição do Tamanho Médio das Partículas. ( $\sigma = 0,05$   $\mu\text{m}$ ).

Amostra	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho médio após moagem ( $\mu\text{m}$ )
AA1	9,31	
AA2	4,89	
AA3	10,80	4,63
AA4	14,65	4,56

Os primeiros *binders* de aluminato produzidos não apresentaram, inicialmente, boa qualidade. Foram testadas diferentes quantidades de reagentes e finalmente um *binder* bem aderente

foi obtido, o qual aderiu adequadamente à amostra de tungstênio. Esta etapa do procedimento será aperfeiçoada na próxima etapa desse trabalho.

## CONCLUSÕES

Pode-se afirmar que a etapa de pirólise dos precursores pode ser suprimida sem que ocorra mudanças relevantes no aluminato obtido. Nelas foram identificadas as fases do aluminato compatíveis com a fase Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. A fluorescência de raios X confirmou a proporção estequiométrica dos óxidos BaO, CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como próximas a 5:3:2 e, também, que com a utilização de precursores de alta pureza, foi possível eliminar consideravelmente os elementos químicos prejudiciais ao desempenho do catodo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Shroff, A.M. Review of dispenser cathode. Revue Technique Thonson-CSF 1991, v. 23, p. 958.
- [2] Higashi, C. Investigação do processo de obtenção de aluminatos para construção e caracterização de catodos termiônicos impregnados para aplicação em dispositivos de microondas de potência, 2006. Dissertação – IPEN, São Paulo.
- [3] Ribeiro, M.J.P.M. Abrantes, J.C.C., Moagem em Moinhos de Bolas: Estudos de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. Cerâmica Industrial, 6 (2) Março/Abril, 2001.

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/PIBITI, FINEP