

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0704263-9 A2**



* B R P I 0 7 0 4 2 6 3 A 2 *

(22) Data de Depósito: 14/09/2007
(43) Data da Publicação: 05/05/2009
(RPI 2000)

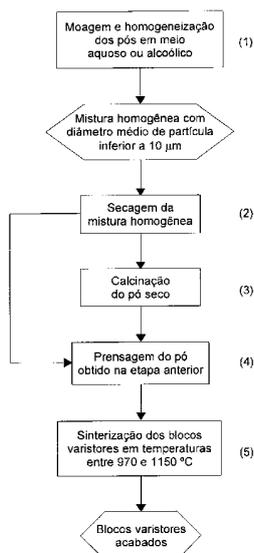
(51) *Int.Cl.:*
H01C 7/105 (2009.01)
H01C 7/118 (2009.01)

(54) Título: **COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO₃) E RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES**

(73) Titular(es): Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

(72) Inventor(es): Elson Longo da Silva, José Arana Varela, Miguel Angel Ramirez Gil, Paulo Roberto Bueno

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO₃) E RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES. A presente invenção refere-se a composições varistoras à base de óxido misto de cálcio, cobre e titânio (CCTO), com a presença, ou não, de titanato de cálcio (CaTiO₃), para conformação de blocos cerâmicos varistores (resistores não-lineares). Estas composições, particularmente baseadas nos compostos de estrutura tipo perovsqita CaCu₃Ti₄O₁₂, Ca₂Cu₂Ti₄O₁₂ e Ca₃CuTi₄O₁₂ ou em suas misturas com o composto CaTiO₃, são uma alternativa às composições varistoras tradicionais, estas à base de carbeto de silício (SiC), óxido de zinco (ZnO) e titanatos tipo MTiO_x (onde M é um metal, normalmente estrôncio ou bário), apresentando ou melhor propriedade não-ôhmica ou menor custo. Cerâmicas varistoras são empregadas como elementos de dispositivos protetores contra sobretensões, tanto em equipamentos eletro/eletrônicos de uso residencial e industrial como em linhas de distribuição e transmissão de energia elétrica. A presente invenção refere-se também ao respectivo método de processamento e obtenção de tais composições.



“COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO₃) E RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES”

A presente invenção refere-se a composições varistoras à base de óxidos metálicos, mais particularmente à base de óxido misto de cálcio, cobre e titânio (CCTO), com a presença, ou não, de titanato de cálcio (CaTiO₃), para conformação de blocos cerâmicos varistores (resistores não-lineares). Estas composições, particularmente baseadas nos compostos de estrutura tipo perovskita CaCu₃Ti₄O₁₂, Ca₂Cu₂Ti₄O₁₂ e Ca₃CuTi₄O₁₂, ou em suas misturas com o composto CaTiO₃, são uma alternativa às composições varistoras tradicionais, estas à base de carbeto de silício (SiC), óxido de zinco (ZnO) e titanatos tipo MTiO_x (onde M é um metal, normalmente estrôncio ou bário), apresentando ou melhor propriedade não-ôhmica ou menor custo. A presente invenção refere-se também ao respectivo método de processamento e obtenção de tais composições.

Cerâmicas varistoras são empregadas como elementos de dispositivos protetores contra sobretensões, tanto em equipamentos eletro/eletrônicos de uso residencial e industrial como em linhas de distribuição e transmissão de energia elétrica. Como exemplo da utilização das cerâmicas varistoras têm-se os pára-raios de alta, média ou baixa tensão.

Atualmente, as composições varistoras pertencem basicamente a duas classes: (i) à base de carbeto de silício (SiC), como em GB762148, ou (ii) à base de óxidos metálicos, principalmente óxido de zinco (ZnO), como em US5264169 e US5854586, titanatos tipo MTiO_x (JP7226307 – titanato de estrôncio – e JP8319157 – titanato de bário), e dióxido de estanho (SnO₂, como em BRPI9600174 e EP1683880A2).

Composições do tipo CCTO têm sido utilizadas na produção de dispositivos dielétricos para osciladores, filtros e antenas, entre outros (EP1279179-A0 e JP2006169011), mas não há registro de sua utilização como resistor não-linear.

De acordo com os documentos JP4043607 e JP3278403, o titanato de cálcio (CaTiO₃) pode ser utilizado em composições varistoras, mas sempre associado a outros titanatos, como de estrôncio ou bário, normalmente

sendo estes os componentes majoritários.

Uma das propriedades mais importantes das cerâmicas varistoras é definida pelo parâmetro α , que é o coeficiente de não-linearidade. Este parâmetro é uma das medidas de eficiência elétrica do material na propriedade
5 não-ôhmica desejada: quanto maior o valor de α , mais adequado o material para ser utilizado em aplicações que exijam proteção contra surtos elétricos.

O valor do campo elétrico de ruptura (E_r) governa o campo de aplicação dos varistores. Dependendo dos valores de E_r existentes no varistor, podem ser projetados resistores para aplicações em baixas, médias ou altas
10 tensões. Portanto, podem ser empregados como dispositivos de segurança em aparelhos eletrônicos (televisores, forno de microondas e outros), em sistemas de comunicação, como telefones, em automóveis, semáforos e como pára-raios em linhas de distribuição e transmissão de energia elétrica, entre outras tantas aplicações.

15 Sabe-se de US2003124784 e de outros documentos que em varistores à base de SiC o parâmetro α alcança valores de até aproximadamente 46, mas apenas em casos excepcionais. Blocos varistores produzidos comercialmente têm α com valor médio de aproximadamente 15. A presente invenção versa sobre composições varistoras que apresentam coeficiente de não
20 linearidade que atingem valores de até 65, valores estes significativamente superiores ao comumente obtido em blocos à base de SiC.

Os varistores à base de óxidos metálicos como ZnO e $MTiO_x$ apresentam coeficientes de não linearidade que podem atingir até 50, sendo que varistores comerciais têm α na faixa de 30.

25 Sabe-se de BRPI9600174 que composição à base de dióxido de estanho também pode ser utilizada como cerâmica varistora, sendo que propriedades altamente não lineares foram obtidas com o sistema $SnO_2-CoO-Nb_2O_5-Cr_2O_3$.

No entanto, as famílias de composições varistoras baseadas em
30 óxidos acima apresentadas, apesar de terem elevado coeficiente de não-linearidade, apresentam custo relativamente elevado quando comparadas com as composições varistoras à base de CCTO, visto que as matérias-primas utilizadas

nestas últimas têm menor custo.

Isso posto, a presente invenção refere-se a uma nova família de composições varistoras, à base de óxido misto de cálcio, cobre e titânio, tipo CCTO, caracterizadas por:

5 a) conterem pelo menos 10 % em mol de óxidos mistos de cálcio, cobre e titânio, particularmente de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou $\text{Ca}_3\text{CuTi}_4\text{O}_{12}$ ou de suas misturas;

b) conterem, ou não, titanato de cálcio (CaTiO_3) em sua composição, em concentração de até 90 % em mol;

10 c) conterem pelo menos os seguintes óxidos metálicos:

i – TiO_2 , na faixa de concentração entre 55 e 60 % em massa;

ii – CaO , na faixa de concentração de 28 a 42 % em massa; e

iii – CuO , na faixa de concentração de 1 a 15 % em massa.

A invenção refere-se ainda ao método de processamento de pós
15 para a obtenção destas cerâmicas varistoras. O processamento consiste, de uma maneira geral, em pelo menos nas seguintes etapas:

a) mistura mecânica, em meio aquoso ou alcoólico, de pós de compostos ricos nos elementos pertencentes à composição da cerâmica varistora, preferencialmente pós de óxidos, carbonatos, hidróxidos ou sulfatos dos metais,
20 particularmente carbonato de cálcio, bicarbonato de cálcio, óxido de cálcio, hidróxido de cálcio, sulfato de cálcio, dióxido de titânio, óxidos cúprico e cuproso e sulfato de cobre;

b) secagem do pó homogeneizado em temperaturas de até 220 °C, preferencialmente entre 70 e 190 °C;

25 c) calcinação do pó seco em temperaturas de até 1100 °C, preferencialmente entre 800 e 1000 °C, por um período de tempo superior a 6 h, preferencialmente entre 8 e 14 h. Dependendo dos compostos utilizados como matéria-prima, esta etapa pode ou não ser realizada;

d) prensagem uni ou biaxial, ou ainda isostática, do pó varistor,
30 para obtenção dos blocos cerâmicos; e

e) sinterização dos blocos cerâmicos em temperaturas superiores a 900 °C, preferencialmente entre 970 e 1150 °C, por um período de tempo

superior a 30 min, preferencialmente entre 1 e 4 horas.

Materiais cuja relação corrente-tensão é linear são denominados resistores lineares ou ôhmicos. Por outro lado, materiais que exibem comportamento não-linear entre corrente e tensão são denominados resistores variáveis, resistores não-ôhmicos ou varistores. Os primeiros varistores de óxido de zinco foram fabricados pela General Electric, a partir de 1971.

A curva característica de varistores com propriedades altamente não-linear entre corrente e tensão pode ser dividida em três regiões características: região de pré-ruptura, região de ruptura e região de pós-ruptura. A região de pré-ruptura é caracterizada por baixas densidades de corrente e a relação corrente-tensão é linear. Por este motivo ela também é denominada de região linear ou ôhmica. Nesta região, a condução elétrica é dependente da temperatura. Na região de ruptura, a corrente aumenta abruptamente para pequenas mudanças na tensão aplicada, exibindo alta não-linearidade. A condução elétrica nesta região é substancialmente independente da temperatura. A terceira região, denominada de região de pós-ruptura, aparece somente em altíssimas correntes e é marcada por uma sensível diminuição da não linearidade.

A não linearidade do varistor é definida pela equação empírica:

$$J = CE^\alpha \quad (1)$$

em que J é a densidade de corrente, E é o campo elétrico aplicado, C é uma constante relacionada com a microestrutura do material e α é o coeficiente de não-linearidade. Este coeficiente pode ser obtido entre dois pontos arbitrários na região de ruptura e é calculado pela equação:

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (2)$$

sendo J_1 e J_2 as densidades de corrente nos campos elétricos E_1 e E_2 respectivamente.

O valor de α é normalmente calculado a partir de 1 mA/cm² de densidade de corrente e está diretamente relacionado com a qualidade do varistor. Portanto, quanto maior for seu valor, melhor será a eficiência do material.

Outra característica importante dos varistores é seu campo elétrico de ruptura (E_r). O valor de E_r é convencionalmente obtido na densidade de

corrente de 1 mA/cm^2 e depende do número médio de barreiras elétricas formadas (\bar{n}) para uma espessura fixa do material, e do valor da tensão por barreira (V_b), que pode variar de 2 a 4 V.

Portanto, a seguinte relação é válida

$$E_r = \bar{n}V_b \quad (3)$$

sendo $\bar{n} \propto 1/d$, em que d é o tamanho médio de grão. Para uma espessura D fixa, tem-se que:

$$E_r = \frac{DV_b}{d} \quad (4)$$

O valor de E_r governa o campo de aplicação dos varistores. Desta forma, controlando-se o tamanho médio de grão para uma espessura fixa do material ou vice-versa, mantendo-se o tamanho médio de grão fixo e variando-se a espessura, podem ser projetados varistores para aplicações em baixa, média ou altas tensões. Portanto, podem ser empregados como dispositivos de segurança em aparelhos eletrônicos (televisores, forno de microondas), em sistemas de comunicação (telefone), em automóveis, semáforos e como pára-raios em linhas de distribuição e transmissão de energia elétrica.

A composição química das cerâmicas varistores à base de ZnO é bastante complexa e depende de sua aplicação. Para proteção de sistemas e equipamentos contra surtos de alta tensão, na faixa de quilovolts, uma composição típica consiste em 97,0% ZnO + 0,5% Bi₂O₃ + 1,0% Sb₂O₃ + 0,5% CoO + 0,5% MnO₂ + 0,5% Cr₂O₃, em concentração molar (M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10, 736, 1971).

A microestrutura varistora à base de óxido de zinco é constituída por diferentes fases cerâmicas. Ela é caracterizada por uma fase predominantemente de óxido de zinco (ZnO), uma fase do tipo espinélio (Zn₇Sb₂O₁₂), uma fase do tipo pirocloro (Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄) e diversas fases ricas em bismuto. As taxas de aquecimento e resfriamento e temperatura de sinterização devem ser rigidamente controladas para evitar o aparecimento de fases cerâmicas que sejam deletérias para as propriedades elétricas do material. A fase γ -Bi₂O₃ (estrutura cúbica) de corpo centrado, por exemplo, reduz drasticamente a não-linearidade do material quando tratamentos térmicos prolongados são realizados

na temperatura de 700 °C. Já a fase δ -Bi₂O₃, que possui estrutura tetragonal do tipo fluorita, exibe alta condutividade iônica e pode degradar o material quando sujeito elevados valores de campos elétricos. Outro problema relacionado com o Bi₂O₃ é a sua volatilização nas temperaturas de sinterização para produção dos varistores (T > 1000 °C). Tal volatilização ocorre intrinsecamente durante a sinterização, mas se mostra extremamente deletéria quando as peças varistoras apresentam relação área/volume (A/V) superior a 8, pois ocorre elevada degradação das propriedades elétricas do varistor.

A partir de 1982 houve o desenvolvimento de outro material com propriedades varistoras. A sua composição básica é formada por dióxido de titânio (TiO₂) com dopagens de óxidos de tântalo, nióbio, bário, estrôncio e cálcio. Este material varistor foi preparado por processamento convencional de mistura de óxidos e densificação por sinterização em 1400 °C. Ele opera em tensões relativamente baixas (1 a 20 V) e possui coeficientes de não linearidade entre 3 e 7. No ano de 1993, foram desenvolvidos varistores de TiO₂ dopados com óxidos de bário e bismuto com melhores propriedades elétricas.

Em 1995 desenvolveram-se composições varistoras à base de SnO₂. (Pianaro, S. A. *et al. J. Mat. Sci. Let.*, v. 14, p. 692-694, 1995). Este sistema varistor também é dopado com diferentes óxidos metálicos, apresentando elevado grau de não linearidade entre corrente e tensão. As composições varistoras de SnO₂ possuem dopantes que promovem a densificação, tal como o CoO, MnO₂ ou ZnO e dopantes que promovem a propriedade altamente não-ôhmica, tais como o Nb₂O₅ e Cr₂O₃, entre outros. Os dopantes que promovem a densificação são adicionados ao redor de 1,0 % em mol, enquanto os demais são adicionados em pequenas quantidades entre 0,025% e 0,050%. Diferentemente dos varistores à base de ZnO, apresentam apenas uma fase microestrutural (cassiterita – SnO₂), sendo microestruturalmente homogêneo.

De forma geral, os resistores não-lineares descritos acima podem ser classificados como estando dentro da classe dos resistores não-lineares à base de óxidos metálicos, em que a matriz (óxido em maior quantidade molar) é geralmente um semiconductor do tipo *n* enquanto que os demais dopantes apresentam características semicondutoras do tipo *p*. Essa característica é comum

aos vários resistores não-lineares à base de óxidos metálicos e ocorre porque os dopantes (óxidos em menor quantidade molar) precipitam na região do contorno de grão e geram um gradiente de concentração de oxigênio entre a região do grão e do contorno, sendo o contorno a região mais rica em oxigênio. Foi também demonstrado que a densidade de oxigênio nesta região de contorno é responsável pela formação da barreira de potencial que, em última instância, governa as características não-ohmicas e não-lineares dos dispositivos a base de óxidos metálicos.

Como uma nova alternativa aos sistemas varistores descritos, foram desenvolvidas composições varistoras à base de CCTO, misturado ou não a CaTiO_3 , que apresentam propriedades não-ohmicas após sua conformação em blocos. Estes blocos varistores, produzidos com as composições não-ohmicas citadas, podem ser utilizados como elementos de dispositivos para proteção contra surtos de sobretensão.

A presente invenção é explicada pelas figuras anexadas.

Na Figura 1 é apresentado um fluxograma com as etapas do processamento necessário à obtenção dos blocos cerâmicos varistores.

Na Figura 2 são apresentados difratogramas de raios-X de 3 composições molares varistoras: (1) 100 % $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; (2) 33 % $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 67 % CaTiO_3 ; (3) 11 % $\text{Ca}_3\text{CuTi}_4\text{O}_{12}$ e 89 % CaTiO_3 ; e (4) 33 % $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 67% CaTiO_3 .

A Figura 3 é uma série de micrografias das composições molares varistoras: (1) 100 % $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; (2) 33 % $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 67 % CaTiO_3 e (3) 11 % $\text{Ca}_3\text{CuTi}_4\text{O}_{12}$ e 89 % CaTiO_3 .

Na Figura 4 são apresentadas curvas das características não-ohmica (E vs J) das composições molares varistoras: (1) 100 % $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; (2) 33 % $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 67 % CaTiO_3 ; (3) 11 % $\text{Ca}_3\text{CuTi}_4\text{O}_{12}$ e 89 % CaTiO_3 ; e (4) 33% $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 67 % CaTiO_3 .

Uma modalidade preferida para o processamento destas composições varistoras, conforme fluxograma da Figura 1, consiste em misturar e moer mecanicamente os pós precursores dos óxidos metálicos pertencentes à composição do varistor, quais sejam pós de óxidos, carbonatos, hidróxidos ou

sulfatos dos metais, particularmente carbonato de cálcio, bicarbonato de cálcio, óxido de cálcio, hidróxido de cálcio, sulfato de cálcio, dióxido de titânio, óxidos cúprico e cuproso e sulfato de cobre (1). Esta moagem dos pós deve ser realizada até que se obtenha uma mistura homogênea com tamanho médio de partículas inferior a 10 μm . Esta etapa é realizada preferencialmente em meio aquoso ou alcoólico.

Após a moagem e homogeneização da mistura de pós cerâmicos, esta deve ser seca (2) em temperaturas de até 220 °C, preferencialmente entre 70 e 190 °C.

Com a utilização de carbonatos, hidróxidos ou sulfatos, faz-se necessária uma calcinação do pó seco em temperaturas de até 1100 °C, preferencialmente entre 800 e 1000 °C, por um período de tempo superior a 6 h, preferencialmente entre 8 e 16 h (3), em atmosfera ambiente.

A próxima etapa consiste na conformação dos blocos varistores a partir do pó seco. A conformação é realizada via prensagem, uni ou biaxial, ou ainda isostática, de modo que se obtenham blocos cerâmicos com densidade verde de no mínimo 65 % da densidade teórica (4).

Os blocos assim obtidos são então sinterizados em temperaturas acima de 900 °C, preferencialmente entre 970 °C e 1150 °C, em atmosfera ambiente, por um período de tempo superior a 30 minutos, preferencialmente entre 1 e 4 horas (5). A sinterização é feita acondicionando-se os blocos em forno, preferencialmente elétrico, a gás ou de microondas.

A invenção é melhor explicada pelos seguintes exemplos, que não a restringem. A partir da mistura de pós de CaCO_3 , TiO_2 e CuO foram produzidos corpos de prova com as seguintes composições em massa:

(i) 29,7 % CaO , 14,0 % CuO e 56,3 % TiO_2 (ou 100 % molar $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$);

(ii) 30,7 % CaO , 12,8 % CuO e 56,5 % TiO_2 (ou 33 % molar $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 67 % CaTiO_3);

(iii) 40,0 % CaO , 1,5 % CuO e 58,5 % TiO_2 (ou 11 % molar $\text{Ca}_3\text{CuTi}_4\text{O}_{12}$ e 89 % CaTiO_3); e

(iv) 33,9 % CaO , 8,9 % CuO e 57,2 % TiO_2 (ou 33 % molar

$\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 67 % CaTiO_3).

Estes pós foram misturados em moinho de bola em meio aquoso. A mistura foi posteriormente seca em estufa a 110 °C e tratada termicamente em atmosfera ambiente a 900 °C por 12 horas. Foram então conformadas pastilhas a partir de inicial prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática a 210 MPa, as quais foram sinterizadas em atmosfera ambiente a 1050 °C por 30 min em forno microondas, com taxa de aquecimento de 230 °C/min.

Os blocos cerâmicos varistores obtidos com este procedimento são compostos pelas seguintes fases, conforme apresentado nos difratogramas da Figura 2:

(i) composição 100 % molar $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (1), cujos ângulos de difração 2θ são 17,1 °, 29,7 °, 34,4 °, 38,7 °, 42,4 °, 46,0 °, 49,4 °, 52,6 °, 61,6 °, 72,3 ° e 74,9 °;

(ii) composição 33 % molar $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 67 % CaTiO_3 (2), cujos ângulos de difração 2θ são 17,1 °, 23,4 °, 29,7 °, 33,3 °, 34,4 °, 38,6 °, 42,4 °, 46,0°, 47,7 °, 49,4 °, 59,5 °, 61,5 °, 69,6 °, 72,4 ° e 79,3 °;

(iii) composição 11 % molar $\text{Ca}_3\text{CuTi}_4\text{O}_{12}$ e 89 % CaTiO_3 (3), cujos ângulos de difração 2θ são 17,0 °, 23,4 °, 26,1 °, 29,7 °, 33,3 °, 34,4 °, 38,7 °, 39,2°, 42,4 °, 45,9 °, 47,6 °, 49,4 °, 53,6 °, 59,4 °, 61,5 °, 69,5 °, 72,3 ° e 79,3 °;

(iv) composição 33 % molar $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 67 % CaTiO_3 (4), cujos ângulos de difração 2θ são 17,0°, 23,4 °, 29,7 °, 33,3 °, 34,4 °, 38,6 °, 42,4 °, 46,0 °, 47,7 °, 49,4 °, 59,4 °, 61,5 °, 69,6 °, 72,3 ° e 75,0 °.

Blocos varistores à base de CCTO apresentam microestrutura policristalina, podendo ou não ter fases secundárias, conforme pode ser visto nas micrografias da Figura 3. Blocos varistores com composição 100 % molar $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ apresentam microestrutura densa, homogênea e monofásica, formada por grãos da fase CCTO (1). Cerâmicas com composição 11 % molar $\text{Ca}_3\text{CuTi}_4\text{O}_{12}$ e 89 % CaTiO_3 também são policristalinas, mas já há aparecimento de fase secundária (2). Finalmente, cerâmicas com composição 33 % molar $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 67 % CaTiO_3 têm microestrutura policristalina e a presença de fase secundária (3).

O comportamento não-ôhmico das cerâmicas varistoras obtidas a

partir das composições objeto desta patente pode ser observado nas curvas do gráfico de densidade de corrente, J , em função da variação do campo elétrico, E , apresentados na Figura 4. A partir destas curvas foram calculadas as propriedades elétricas apresentadas na Tabela 1.

5

Tabela 1.

Composição	100 % CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	33 % CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ – 67 % CaTiO ₃	11 % Ca ₃ CuTi ₄ O ₁₂ – 89 % CaTiO ₃	33% Ca ₂ Cu ₂ Ti ₄ O ₁₂ – 67 % CaTiO ₃
α	9	65	12	42
E_r (V/cm)	2.406	6.560	4.984	6.586
I_r (μ A)	130	60	180	65

As composições 33 % molar CaCu₃Ti₄O₁₂ – 67 % CaTiO₃ e 33 % molar Ca₂Cu₂Ti₄O₁₂ – 67 % CaTiO₃ possuem elevado coeficiente de não-linearidade, α , de magnitude semelhante ou superior aos varistores à base de ZnO utilizados em aplicações industriais. Estas mesmas composições apresentam baixa corrente de fuga, I_r , e elevado campo elétrico de ruptura, E_r , possibilitando a conformação de cerâmicas varistoras para aplicação como sistemas de proteção em alta tensão.

A presente invenção apresenta composições varistoras à base de óxido misto de cálcio, cobre e titânio (CCTO) e titanato de cálcio (CaTiO₃) e método de obtenção de blocos varistores. Embora a invenção tenha sido ilustrada com exemplos nos quais as composições são específicas, estas exemplos se destinam a ser típicos das faixas de composição apresentadas, não limitando de maneira alguma o escopo da invenção.

15

REIVINDICAÇÕES

1. "COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO_3) E MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES" caracterizadas por serem empregadas como elementos de dispositivos protetores contra sobretensões.

2. "COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO_3)" caracterizadas por serem constituídas majoritariamente por óxidos metálicos, mais particularmente à base de óxido misto de cálcio, cobre e titânio, com a presença, ou não, de titanato de cálcio (CaTiO_3).

3. "COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO_3)" de acordo com a reivindicação 2, caracterizadas pelo fato do óxido misto de cálcio, cobre e titânio ter estrutura tipo perovsquita, mais particularmente nas formas $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $\text{Ca}_3\text{CuTi}_4\text{O}_{12}$.

4. "COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO_3)" de acordo com as reivindicações 2 e 3, caracterizados pelo fato de conterem pelo menos 10 % em mol de óxidos mistos de cálcio, cobre e titânio, particularmente de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou $\text{Ca}_3\text{CuTi}_4\text{O}_{12}$ ou de suas misturas.

5. "COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO_3)" de acordo com as reivindicações 2 a 4, caracterizados pelo fato de conterem, ou não, titanato de cálcio (CaTiO_3) em sua composição, em concentração de até 90 % em mol.

6. "COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO_3)" de acordo com as reivindicações 2 a 5, caracterizados pelo fato de suas composições químicas conterem pelo menos os seguintes óxidos metálicos:

i – TiO_2 , preferencialmente na faixa de concentração entre 55 e 60 % em massa;

ii – CaO, preferencialmente na faixa de concentração de 28 a 42 % em massa; e

iii – CuO, preferencialmente na faixa de concentração de 1 a 15 % em massa.

5 7. "COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO₃)" de acordo com as reivindicações 2 a 6, caracterizadas pelo fato de apresentarem principais ângulos de difração 2θ em 34,4 °, 49,4 °, 61,6 ° e 72,3 °, quando compostas apenas por CCTO, ou em 33,3 °, 34,4 °, 47,7 °, 49,4 °, 59,5 °, 61,5 °,
10 69,6 ° e 72,4 °, quando compostas por misturas de CCTO e CaTiO₃, sendo os difratogramas obtidos com a utilização de radiação CuKα, com comprimento de onda de 1,5406 Å.

8. "RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES" caracterizado por compreender pelo menos as seguintes etapas:

- 15
- moagem e mistura mecânica de pós cerâmicos;
 - secagem da mistura homogeneizada;
 - prensagem do pó seco;
 - sinterização dos blocos após a prensagem.

9. "RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS
20 VARISTORES" de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato dos pós cerâmicos submetidos à mistura e moagem serem de pós de compostos ricos nos elementos pertencentes à composição da cerâmica varistora, preferencialmente pós de óxidos, carbonatos, hidróxidos ou sulfatos dos metais, particularmente carbonato de cálcio, bicarbonato de cálcio, óxido de cálcio, hidróxido de cálcio,
25 sulfato de cálcio, dióxido de titânio, óxidos cúprico e cuproso e sulfato de cobre.

10. "RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES" de acordo com as reivindicações 8 e 9, caracterizado pelo fato da moagem e mistura mecânica serem feitas em meio aquoso ou alcoólico, até o pó assim obtido apresente tamanho médio de partícula inferior a 10 μm.

30 11. "RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES" de acordo com as reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato da secagem do pó homogeneizado ser feita em temperaturas de até 220 °C,

preferencialmente entre 70 e 190 °C.

12. "RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES" de acordo com as reivindicações 8 a 11, caracterizado pelo fato de existir, ou não, uma etapa de calcinação após a secagem do pó, a qual deve
5 ocorrer em temperaturas de até 1100 °C, preferencialmente entre 800 e 1000 °C, por um período de tempo superior a 6 h, preferencialmente entre 8 e 14 h, preferencialmente em atmosfera ambiente.

13. "RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES" de acordo com as reivindicações 8 a 12, caracterizado pelo fato da
10 prensagem do pó seco ser realizada uni ou biaxialmente, ou ainda isostaticamente.

14. "RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES" de acordo com as reivindicações 8 a 13, caracterizado pelo fato dos blocos cerâmicos varistores serem sinterizados em temperaturas superiores a
15 900 °C, preferencialmente entre 970 e 1150 °C, por um período de tempo superior a 30 min, preferencialmente entre 1 e 4 horas, preferencialmente em atmosfera ambiente.

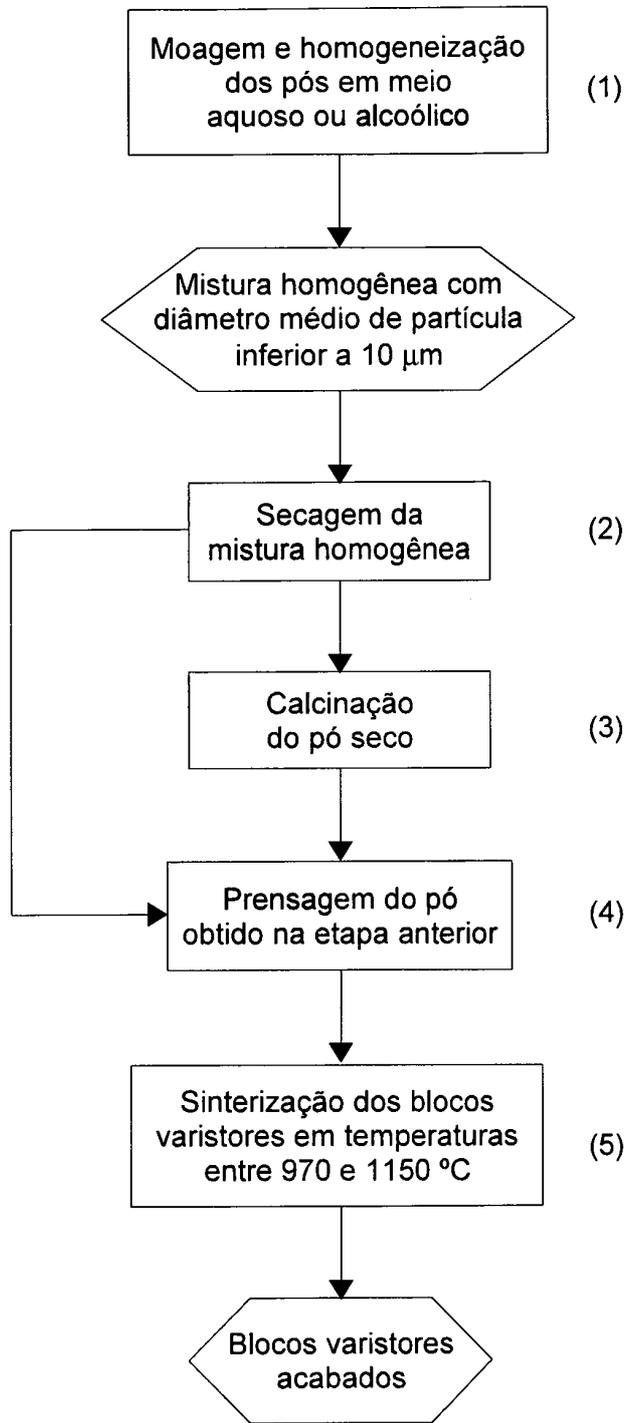
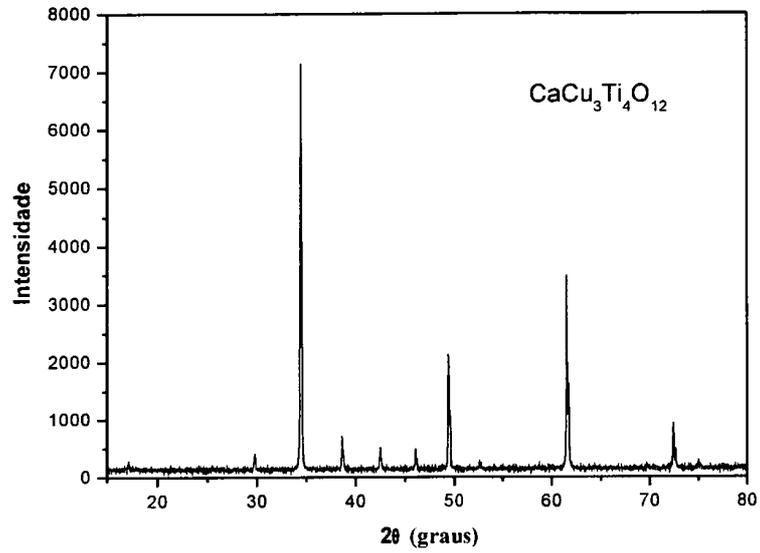
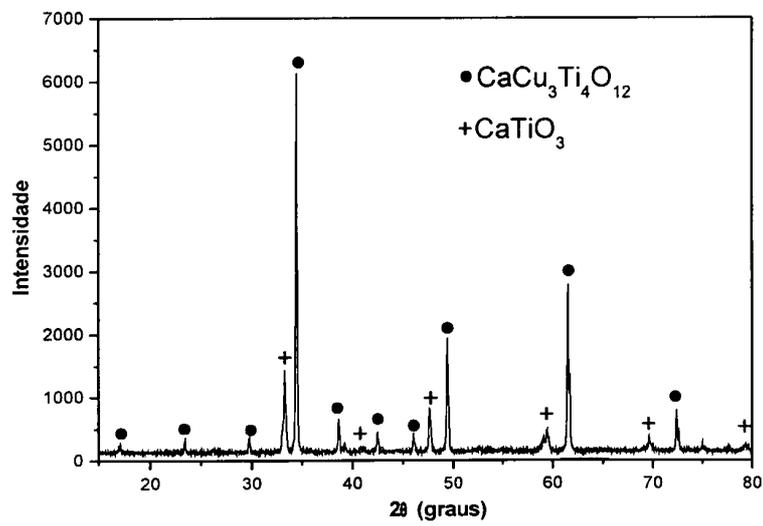


FIG. 1

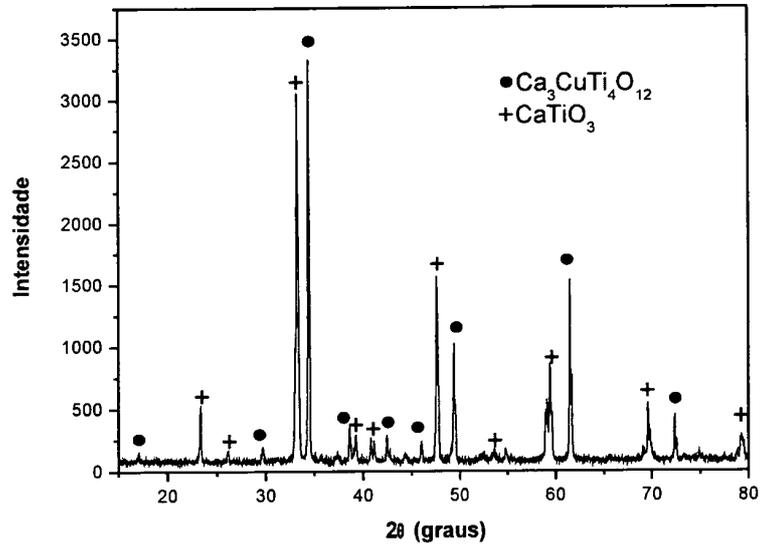


(1)

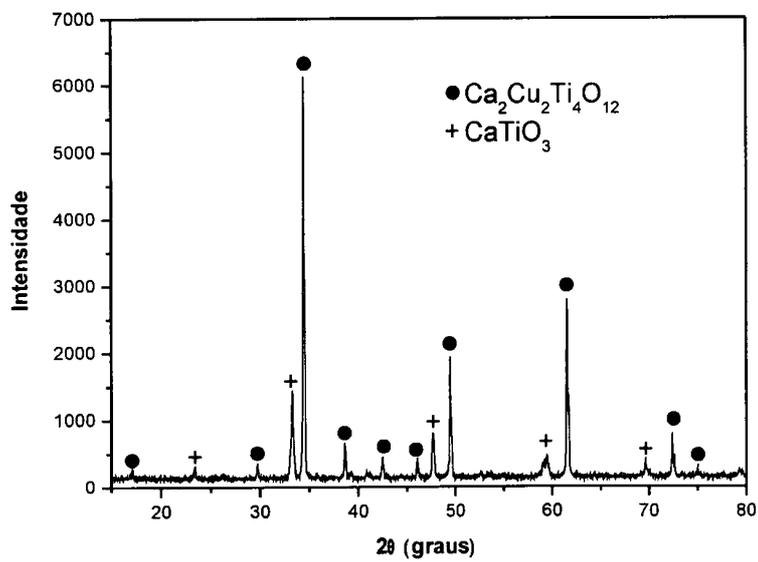


(2)

FIG. 2

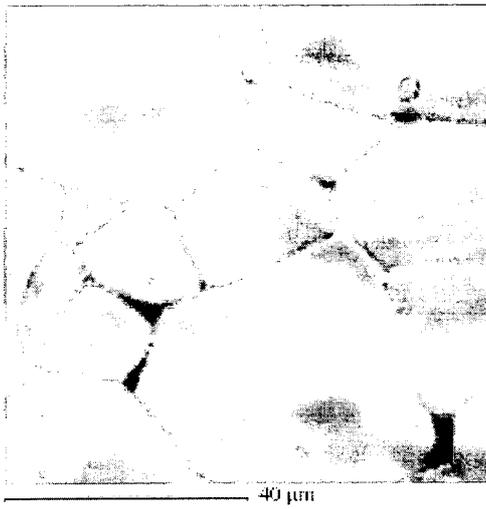


(3)

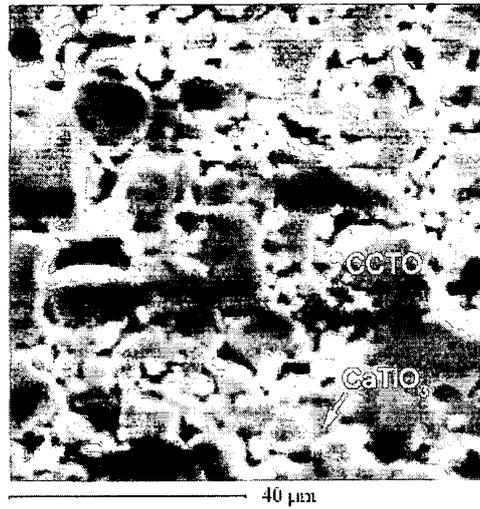


(4)

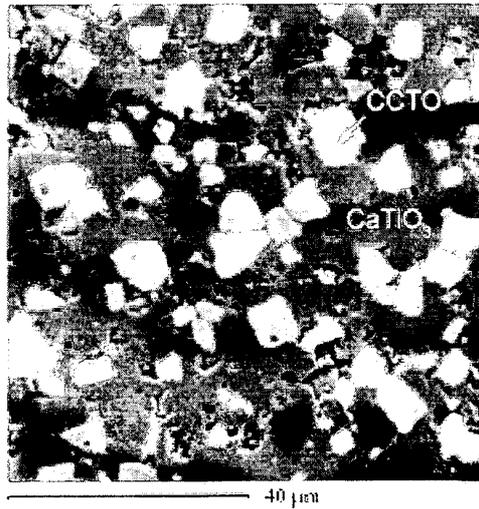
FIG. 2



(1)

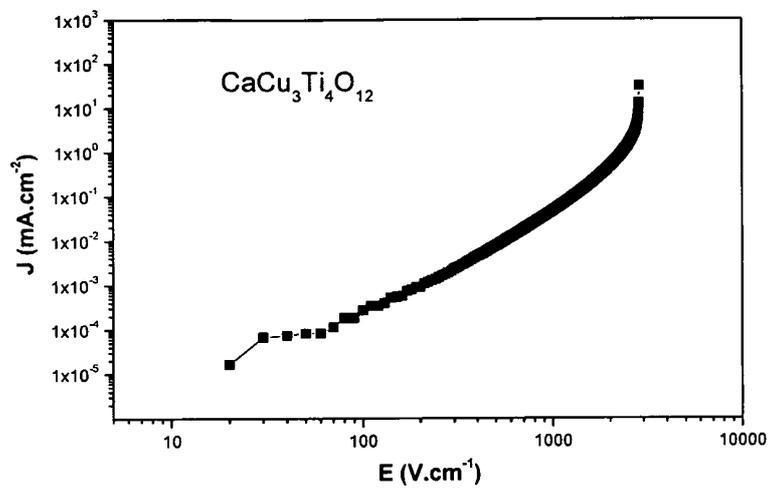


(2)

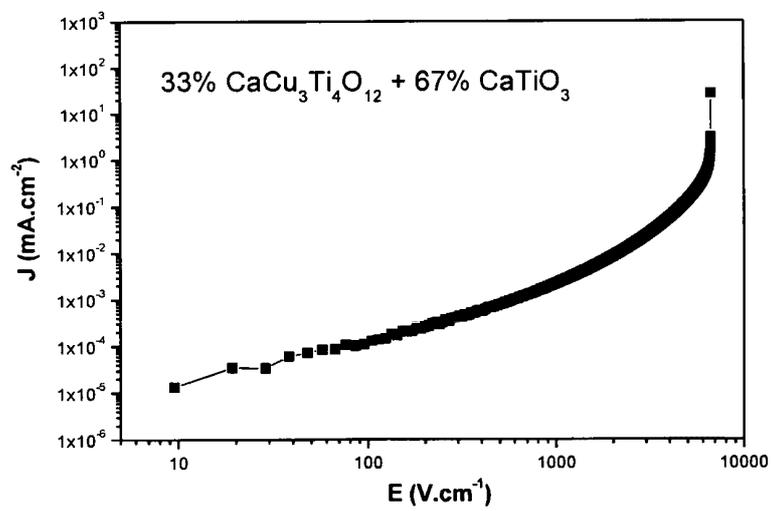


(3)

FIG. 3

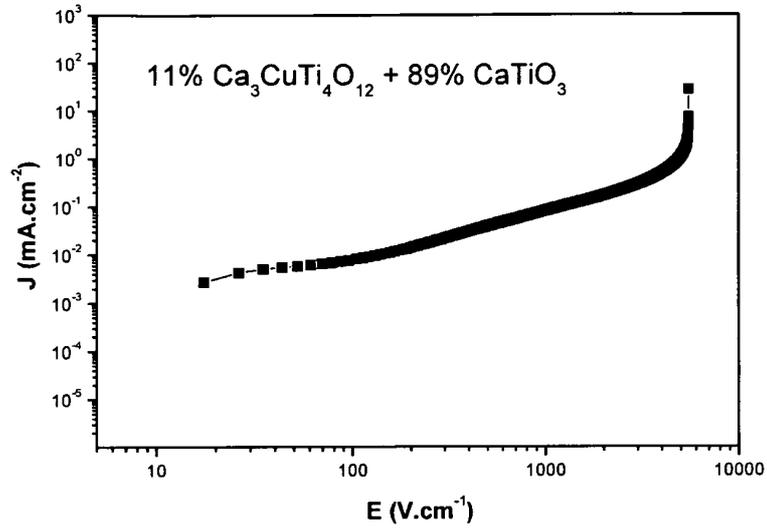


(1)

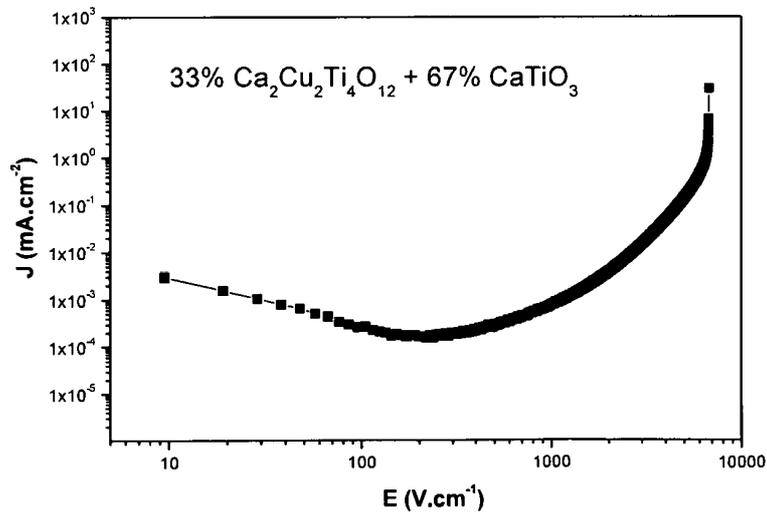


(2)

FIG. 4



(3)



(4)

FIG. 4

RESUMO

Patente de Invenção: **“COMPOSIÇÕES VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO MISTO DE CÁLCIO, COBRE E TITÂNIO (CCTO) E TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO₃) E RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLOCOS VARISTORES”**

A presente invenção refere-se a composições varistoras à base de óxidos metálicos, mais particularmente à base de óxido misto de cálcio, cobre e titânio (CCTO), com a presença, ou não, de titanato de cálcio (CaTiO₃), para conformação de blocos cerâmicos varistores (resistores não-lineares). Estas composições, particularmente baseadas nos compostos de estrutura tipo perovskita CaCu₃Ti₄O₁₂, Ca₂Cu₂Ti₄O₁₂ e Ca₃CuTi₄O₁₂, ou em suas misturas com o composto CaTiO₃, são uma alternativa às composições varistoras tradicionais, estas à base de carbeto de silício (SiC), óxido de zinco (ZnO) e titanatos tipo MTiO_x (onde M é um metal, normalmente estrôncio ou bário), apresentando ou melhor propriedade não-ôhmica ou menor custo. Cerâmicas varistoras são empregadas como elementos de dispositivos protetores contra sobretensões, tanto em equipamentos eletro/eletrônicos de uso residencial e industrial como em linhas de distribuição e transmissão de energia elétrica. A presente invenção refere-se também ao respectivo método de processamento e obtenção de tais composições.