

Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferrita de cobre dopada com chumbo sinterizada com fase líquida

Evaluation of microstructure and magnetic properties of copper ferrite doped with lead sintered with liquid phase

Vander Alkmin dos Santos Ribeiro ¹, Amanda Carvalho Pereira ¹,
Adhimar Flávio Oliveira ¹, Claudiney de Sales Pereira Mendonça ¹,
Manoel Ribeiro da Silva ¹

¹Universidade Federal de Itajubá, Av. BPS, 1303, bairro Pinheirinho, Itajubá – MG, Caixa Postal 50 CEP: 37500-903.
e-mail: vanderalkmin@gmail.com, amandinhafar@yahoo.com.br, adhimarflavio@unifei.edu.br,
sales.claudiney21@gmail.com, mrsilva@unifei.edu.br

RESUMO

Este artigo apresenta a obtenção de uma ferrita de chumbo e cobre com a estrutura do espinélio, a caracterização da sua microestrutura e a determinação das suas propriedades magnéticas. A ferrita de cobre e chumbo é um material com baixa coercividade magnética e alta resistividade elétrica. Amostras com estequiometria $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$, ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$) foram sintetizadas pelo processo de metalurgia do pó e sinterizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Os resultados mostram que a amostra com $x = 0,00$ é formada pela estrutura do espinélio cúbico e x variando de $0,05$ a $0,20$ são formadas exclusivamente pela estrutura do espinélio tetragonal. As curvas de histerese mostram características de materiais magnéticos moles e a magnetização de saturação e temperatura de Curie diminuíram com a concentração de chumbo, no entanto observou-se o aumento do campo coercivo.

Palavras-chave: Ferrita de chumbo, Microestrutura, Fase Líquida, Propriedades magnéticas, Efeito Jahn-Teller.

ABSTRACT

This paper presents to obtain a lead and copper ferrite with spinel structure, characterizing the microstructure and the determination of their magnetic properties. The copper and lead ferrite is a material with low magnetic coercivity, high electrical resistivity. Samples with stoichiometry $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ with ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$) were prepared by powder metallurgy processes and sintered at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 hours. The results show that sample with $x = 0,00$ is formed exclusively by the cubic spinel structure and samples with x between $0,05$ to $0,20$ are formed exclusively by the tetragonal spinel structure hysteresis loops show the characteristics of a soft magnetic material and the saturation magnetization and Curie temperature decreased with the lead concentration, however, noted that the increase in the coercive field.

Keywords: Lead ferrites, Microstructure, Liquid Phase, Magnetic properties, Jahn-Teller Effect.

1. INTRODUÇÃO

A ferrita de cobre dopada com chumbo do tipo espinélio é um material com baixa coercividade magnética e remanescência, alta temperatura de Curie, alto valor de resistividade elétrica e alta densidade. Este material desempenha papel de grande importância no campo científico devido às suas várias aplicações tecnológicas, tais como transformadores de potência e de pulso, transformadores para distribuição de energia, transformadores de banda larga e baixa potência.

As ferritas do tipo espinélio possuem fórmula química MFe_2O_4 , onde M é um íon divalente. Os íons de oxigênios formam uma estrutura cúbica simples compacta com 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos, no qual 8 interstícios tetraédricos e 16 interstícios octaédricos são ocupados por cátions [1,2]. Um cátion divalente tende a ocupar os sítios tetraédricos para a formação de uma estrutura de espinélio normal, se estes cátions ocuparem os sítios octaédricos formam uma estrutura de espinélio inversa [1].

Quando estas ferritas são dopadas com cobre ocorre uma distorção na rede cristalina, ou seja, a célula unitária do espinélio sofre um discreto crescimento em uma das arestas, devido a inclusão de certa quantidade de cobre. O crescimento em uma das arestas muda a simetria do espinélio cúbico para tetragonal, sendo este efeito denominado efeito Jahn-Teller [3,4,5,6,7,8]. Neste caso a mudança da estrutura ocorre porque o Cu^{2+} ocupa os interstícios tetraédricos ou octaédricos, enquanto que o Fe^{3+} passa a ocupar os interstícios tetraédricos [9,10,11,12].

Sempre deseja-se obter ferritas de qualidade que possuam alta densidade e um grande tamanho de grão. As propriedades magnéticas das ferritas são dependentes da composição química, do tamanho de grão ou da estrutura cristalina. Trabalhos anteriores mostram que o tamanho de grão é um dos parâmetros mais importantes que afetam as propriedades magnéticas [13]. Por exemplo, a elevada permeabilidade magnética inicial pode ser alcançada apenas em amostras com grande tamanho de grão e com a baixa porosidade residual restrita no contorno de grão [13,14].

Para a obtenção de ferritas com alta densidade e grande tamanho de grão, a sinterização via fase líquida aliada a dopagem com PbO é uma boa escolha. A fase líquida atrai os grãos em conjunto (devido à força de capilaridade) promovendo um forte e rápido rearranjo dos grãos que leva à maior densificação e crescimento do grão. Entretanto, a sinterização por fase líquida deve ser cuidadosamente controlada, pois pode acarretar ao crescimento anormal do grão, com consequente aumento da porosidade e degradação das propriedades magnéticas [15,16,17]. A dopagem com PbO auxilia o crescimento do grão durante a sinterização, mesmo em baixos níveis de dopagem trazendo benefícios para a densificação, consequentemente diminui a porosidade do material e possui baixo ponto de fusão ($\sim 880^\circ C$), portanto, fornece um excelente meio de sinterização via fase líquida [18,19].

MIRZAEI [13] investigou o efeito da dopagem de PbO (0,00 a 3,20 % em peso, com intervalos de 0,40 %) na ferrita de Ni-Zn sinterizadas a $1300^\circ C$ por 2 h. Os resultados mostraram que a densidade aumentou de $5,15\text{ g/cm}^3$, nas amostras isentas de PbO, para $5,30\text{ g/cm}^3$ nas amostras contendo 1,60 % de PbO, para $4,98\text{ g/cm}^3$ nas amostras com 3,20 % de PbO. O aumento da densidade ocorreu devido à formação de fase líquida de PbO entre grãos da ferrita, por outro lado, o aumento excessivo da espessura da camada da fase líquida resultou na redução da taxa de difusão e, consequentemente, houve uma redução na densidade. A variação da percentagem de PbO também causou variação no tamanho de grão, que aumentou de $1,8\ \mu m$ na amostra isenta de PbO, para $17,1\ \mu m$ nas amostras contendo 2,40 % de PbO para $6,4\ \mu m$ nas amostras contendo 3,20 % de PbO [13]. A variação do tamanho de grão é evidenciada em três faixas de dopagem distintas.

A primeira, em concentrações de 0,00 a 0,40 % em peso ocorre a difusão na ausência ou pequenas quantidades da fase líquida nos contornos de grão. Esta região é caracterizada por pequenos tamanhos de grão. Em concentrações com 0,40 a 2,40 % em peso ocorre a difusão através da fase líquida rica em PbO. Esta faixa de concentração é caracterizada pelo rápido crescimento de grãos e considerável diminuição da energia de ativação. Em concentrações maiores que 2,40 % em peso ocorre o aumento da espessura da camada da fase líquida rica em PbO diminuindo a densidade aparente [13]. Com relação à temperatura de Curie observou-se que a variação na percentagem de PbO aumentou de $247^\circ C$ para a ferrita isenta de chumbo para $252^\circ C$ para a ferrita contendo 1,6 % de PbO, $233^\circ C$ para a amostra contendo 3,2 %. Também observou-se que a magnetização de saturação diminuiu de $78,3\text{ emu/g}$ para a ferrita isenta de PbO para $71,2\text{ emu/g}$ para a ferrita com 3,20 % em peso de PbO [13].

ULLAH *et al.* [19] investigou o efeito da dopagem de Pb^{2+} na ferrita com estequiometria $Sr_{1-x}Pb_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$) sinterizadas a $800^\circ C$ por 2 h. Os resultados mostraram que a dopagem com PbO na ferrita de estrôncio afetaram consideravelmente a magnetização de saturação, campo coercivo e remanência. A magnetização de saturação diminuiu de $(45,80 \pm 0,75)\text{ emu/g}$ para a ferrita isenta de chumbo ($x = 0,00$) para $(24,60 \pm 0,60)\text{ emu/g}$ nas ferritas com estequiometria $x = 0,20$ e a remanência diminuiu de $(22,80 \pm 0,60)$ para a ferrita isenta de chumbo para $(14,80 \pm 0,40)\text{ emu/g}$ nas ferritas com estequiometria $x = 0,20$ [19]. A coercividade aumentou de $(2280 \pm 40)\text{ Oe}$ para a ferrita isenta de chumbo ($x=0,00$) para $(3820 \pm 40)\text{ Oe}$ nas ferritas com estequiometria $x = 0,20$. A diminuição da magnetização de saturação ocorreu devido à substituição de um material paramagnético (Sr^{2+}) por um diamagnético (Pb^{2+}) [19].

HAQ e ANIS-UR-REHMAN [20] investigou o efeito da dopagem de PbO na ferrita com estequiometria $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0,0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,00$) sinterizadas a $965^\circ C$ por 3 h. Os resultados mos-

traram que o campo coercivo aumentou de 5,34 Oe para a ferrita isenta de chumbo ($x = 0,00$) para 5,39 Oe para a ferrita com estequiometria $x = 0,20$ [20]. A partir desta concentração houve uma diminuição de 5,39 Oe das amostras com estequiometria $x = 0,20$ para 2,72 Oe das amostras com estequiometrias com $x = 1,00$. O campo coercivo diminuiu devido ao movimento limitado nas paredes dos domínios e aumento do tamanho de grão [20].

Este artigo apresenta a obtenção de uma ferrita de chumbo e cobre com a estrutura do espinélio de estequiometria $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) preparadas pelo processo de metalurgia do pó, a caracterização microestrutural e magnética das amostras.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras com estequiometria $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) foram preparadas pelo processo de metalurgia do pó utilizando CuO , Fe_2O_3 e PbO com pureza mínima de 99,9 % em peso. As amostras foram compactadas em uma prensa uniaxial e sinterizadas a 1000 °C/6h em atmosfera ambiente.

A caracterização estrutural foi realizada pelas técnicas de difração de raios-x. A difração de raios-x foi realizada utilizando-se um difratômetro da marca Panalytical modelo Xpert Pro MPD com radiação CuK_{α} , ângulo de varredura de 15° a 80°, passo de 0,02° S⁻¹ e tempo de contagem de 2s por ponto. O refinamento das estruturas cristalinas foram realizados utilizando o software FullProff.

Os parâmetros magnéticos foram determinados através das curvas de histerese magnética obtidas através de um magnetômetro de amostra vibrante comum (VSM) da marca EG&G-Princeton Applied Research, modelo 7404, campo aplicado até 14 kG. Os resultados do momento magnético apresentam uma incerteza menor que 1%.

A temperatura de Curie foi identificada aplicando-se um campo magnético sobre a amostra sinterizada em um aparelho Analisador Termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-50, entre a temperatura ambiente e 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura de curie foi calculada através da análise das curvas de magnetização em função da temperatura através do efeito Hopkinson. Pela análise da derivada dM/dT temos indícios da temperatura de Curie do material. Os resultados da magnetização apresentam uma incerteza menor que 1 %.

As micrografias foram obtidas utilizando-se um equipamento da marca Zeiss, modelo EVO MA15. A determinação do tamanho médio de grão foi feita utilizando-se o programa de processamento digital “*Image J*” realizada em micrografia conforme a norma ASTM E 1382-97 [21]. A partir das imagens, fez-se a medida do diâmetro de Feret, que indica a distância entre duas retas paralelas que tangenciam o objeto, excluindo os grãos dispostos na borda da imagem. As imagens foram analisadas atingindo a contagem média de 1000 grãos por amostra e a incerteza foi calculada através do limite de erro estatístico [22].

Os valores da densidade a verde das amostras não sinterizadas foram obtidos pelo método massa por volume e a densidade aparente das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de imersão utilizando o princípio de Arquimedes (norma ABNT-NBR 6620) [6,23,24,25].

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-x das amostras sinterizadas a 1000 °C por 6 h com diferentes estequiometrias de $x = 0,00$ a $x = 0,20$. Através do difratograma observou-se para a amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) que as fases são formadas exclusivamente pela fase ferrita com estrutura de espinélio com simetria cúbica (Ficha padrão JCPDS 01-077-0010) e para as amostras com estequiometria contendo $x = 0,05$ a $x = 0,20$ observou-se que as fases são formadas exclusivamente pela fase ferrita com estrutura de espinélio com simetria tetragonal (Ficha padrão JCPDS 34-0425). A transformação do espinélio cúbico para tetragonal é encontrado em concentrações de cobre com $x = 0,00$ para $x = 0,30$ [26]. No nosso caso, as amostras com estequiometria contendo $x = 0,05$ a $x = 0,20$ há indícios do efeito Jahn-Teller.

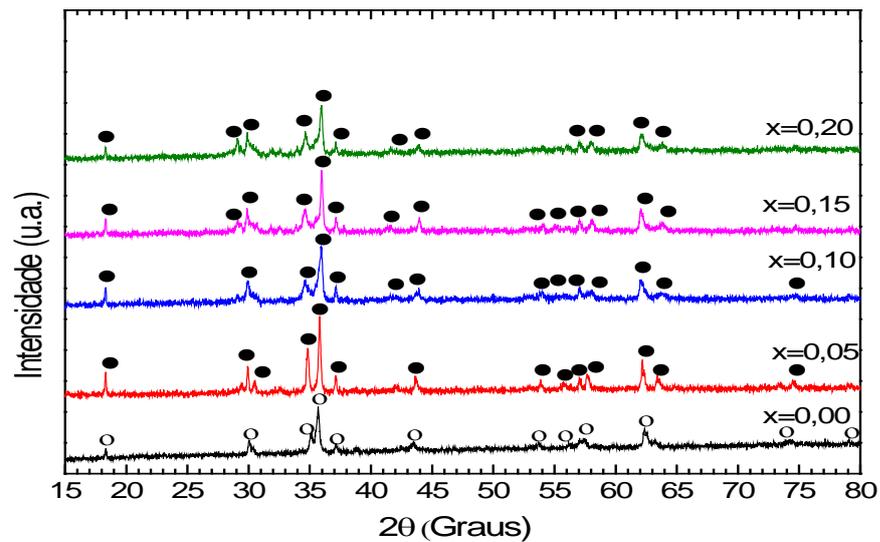


Figura 1: Difratogramas para a ferrita de $Pb_xCu_{(1-x)}Fe_2O_4$ de $x=0,00$ a $x=0,20$. (o) Cúbica e (•) tetragonal.

Através do refinamento da estrutura cristalina observou-se uma variação dos parâmetros de rede nas amostras sinterizadas a 1000 °C por 6 h, conforme apresentado na Tabela 1. Os baixos valores de $S (<2)$ são indicativos de uma boa precisão para os resultados obtidos no refinamento.

Tabela 1: Parâmetros de rede para a estrutura do espinélio para amostras sinterizadas a 1000 °C/6 h.

AMOSTRAS	a (Å)	b (Å)	c(Å)	Rwp (%)	Rexp (%)	FATOR DE QUALIDADE (S)
X = 0,00	8,41	8,41	8,41	3,71	3,23	1,14
X = 0,05	5,87	5,87	8,63	3,43	3,41	1,00
X = 0,10	5,87	5,87	8,63	3,60	3,57	1,00
X = 0,15	5,84	5,84	8,68	3,76	3,57	1,05
X = 0,20	5,82	5,82	8,63	3,72	3,69	1,00

A Figura 2 mostra as curvas de histerese em função do campo aplicado a temperatura ambiente das amostras sinterizadas a 1000 °C por 6 h com estequiometria contendo $x = 0,00$ a $x = 0,20$. As curvas de histerese da amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) a amostra com estequiometria contendo $x = 0,20$ possuem características de um material magnético mole, comportamento que foi atribuído aos valores menores que 1000 Oe do campo coercivo (H_c) e área interna estreita do ciclo de histerese.

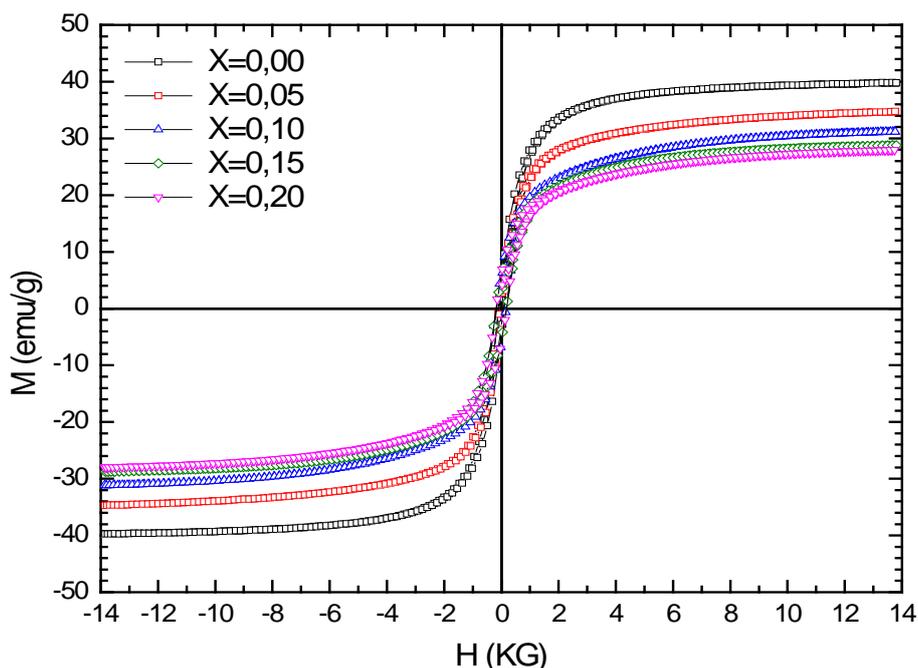


Figura 2: Ciclo de histerese para as amostras sinterizadas a 1000 °C/6 h.

A tabela 2 mostra os resultados da magnetização de saturação (M_s), campo coercivo (H_c) e magnetização remanente (M_R) para as amostras sinterizadas a 1000 °C por 6 h. A magnetização de saturação decresceu de 39,73 emu/g para a amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) para 27,99 emu/g para a amostra com estequiometria contendo $x = 0,20$ e a magnetização remanente decresceu de 6,04 emu/g para a amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) para 4,60 emu/g para a amostra com estequiometria $x = 0,20$. Há indícios que o decréscimo da magnetização de saturação e da magnetização remanente com o acréscimo de PbO ocorreu devido ao aumento da porosidade e a substituição do Pb^{2+} (diamagnético) pelo Cu^{2+} (paramagnético) [27,28]. Observa-se também que o campo coercivo aumentou de 74,31 G na amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) para 181,91 G na amostra com estequiometria contendo $x = 0,20$. De acordo com a teoria de Stoner–Wohlfarth, o campo coercivo dos materiais magnéticos está relacionado com a constante anisotrópica magneto-cristalina e a magnetização de saturação [19]. A tabela 2 observa-se que a magnetização de saturação diminuiu e o campo coercivo aumentou com a concentração de chumbo. Quando dopamos um material com PbO, a anisotropia magneto-cristalina é afetada e conseqüentemente pode aumentar seu campo coercivo e diminuir a magnetização de saturação [19].

Tabela 2: Valores da magnetização de saturação (M_s), coercividade (H_c), Magnetização Remanente (M_R) para amostras sinterizadas a 1000 °C por 6 h.

AMOSTRAS	M_s (emu/g)	H_c (G)	M_R (emu/g)
$x = 0,00$	39,73	74,31	6,04
$x = 0,05$	34,70	112,14	5,97
$x = 0,10$	31,13	142,68	5,76
$x = 0,15$	28,75	165,94	5,26
$x = 0,20$	27,99	181,91	4,60

A Figura 3 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura para as amostras de estequiometria contendo $x = 0,00$ a $x = 0,20$ sinterizadas a 1000 °C para a identificação da temperatura de Curie.

A medida que as amostras são aquecidas na presença de um campo magnético verifica-se em uma faixa de temperatura uma perda de magnetização acentuada denominada de efeito Hopkinson. O efeito Hopkin-

son caracteriza-se por um pico na curva magnetização em função da temperatura próximo a Temperatura de Curie, e é baseado no movimento das paredes de domínio.

Durante o aquecimento, a mobilidade das paredes de domínio aumenta na proximidade da temperatura de Curie aumentando a componente da magnetização na direção do campo externo [29]. Para a amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) observa-se dois comportamentos distintos: (i) a temperatura de 446,58 °C há indícios de transformação de fase da estrutura cúbica para tetragonal devido a distorção Jahn-Teller [5,30]. BALAGUROV *et al.* [30] mostrou que a transição estrutural da fase cúbica para a fase tetragonal na amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) ocorre em temperatura aproximada de 440,00 °C e (ii) a temperatura de 493,00 °C há indícios da transição de Curie. SHAHIDA AKHTER *et al.* [31] investigou a ferrita isenta de chumbo ($x = 0,00$) e identificou um valor da temperatura de Curie de aproximadamente 470 °C.

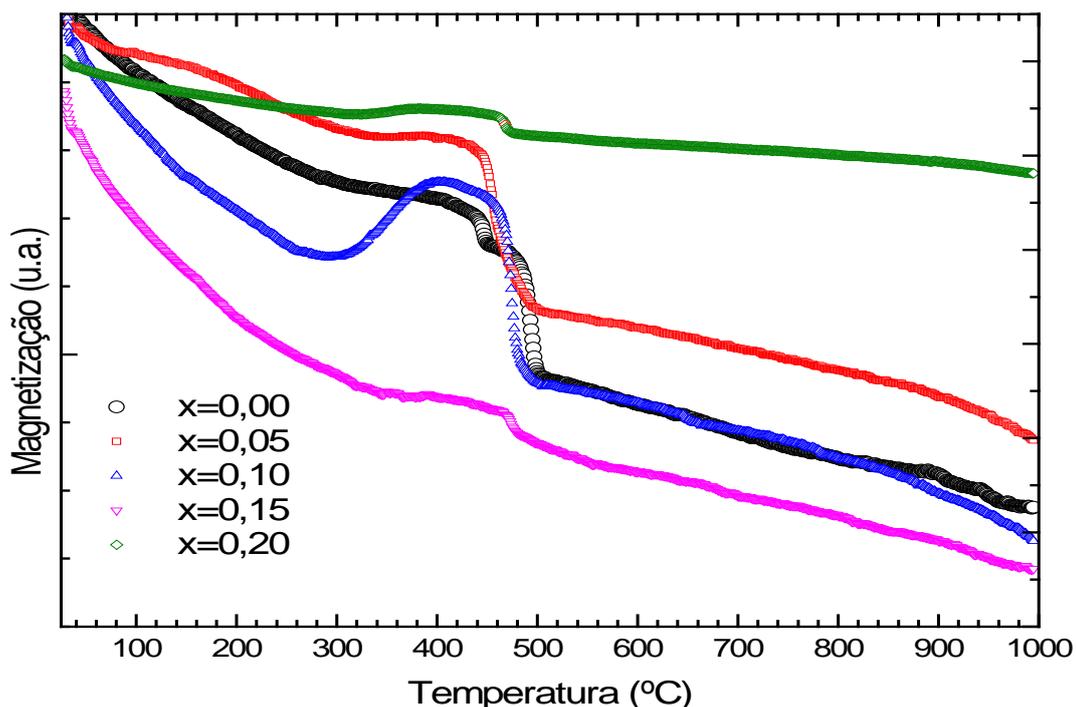


Figura 3: Curvas de magnetização em função da temperatura para as amostras sinterizadas a 1000 °C/6h.

A Tabela 3 mostra que a temperatura de Curie das amostras diminuiu de 493,00 °C na amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) para 469,00 °C na amostra com estequiometria contendo $x = 0,20$. A temperatura de Curie diminuiu com o acréscimo de PbO devido a substituição do Pb^{2+} (diamagnético) por Cu^{2+} (paramagnético) [13].

Tabela 3: Valores da temperatura de Curie para amostras sinterizadas a 1000 °C por 6 h.

AMOSTRAS	Tc (°C)
$x = 0,00$	493,00
$x = 0,05$	480,00
$x = 0,10$	474,00
$x = 0,15$	473,00
$x = 0,20$	469,00

A influência da concentração de chumbo sobre as características físicas, densidade a verde (D_v), densidade aparente (D_a) e porosidade aparente (P_a) e de suas respectivas densidades relativas das amostras sintetizadas a 1000 °C/6 h são apresentadas na Tabela 4.

Os valores da densidade a verde aumentaram de 2,31 g/cm³ para a amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) para 2,88 g/cm³ para a amostra com estequiometria contendo $x = 0,20$. O resultado (D_v/D_t) da amostra contendo $x=0,20$ foi superior a 50%, o que mostra que houve uma boa densificação, exceto para a amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) a amostra contendo $x = 0,15$. Após observou-se que a densidade aparente (D_a) diminuiu de 5,00 g/cm³ para a amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) para 4,66 g/cm³ para a amostra com estequiometria contendo $x = 0,20$. O decréscimo da densidade aparente com o acréscimo de PbO ocorreu devido ao aumento da espessura da camada da fase líquida rica em PbO localizada entre os grãos, consequentemente, a força de capilaridade entre os grãos diminuiu e consequentemente a densificação durante a sinterização desacelerou [13,18,17].

Observou-se também que a relação entre os valores da densidade aparente com a densidade teórica (D_a/D_t) diminuiu de 92,25 % para a amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) para 86,45 % para a amostra com estequiometria contendo $x = 0,20$ e seus resultados mostram que houve uma boa densificação durante a sinterização. Além disso, houve um aumento da porosidade na amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) de 1,62 % para 9,41 % na amostra com estequiometria contendo $x = 0,05$. Para concentrações superiores a $x = 0,05$ observou-se que não houve uma variação significativa da porosidade com o aumento da concentração de chumbo.

De uma maneira geral, o aumento da porosidade é um dos fatores que contribuíram para a diminuição da magnetização de saturação das amostras. A porosidade afeta o processo de magnetização porque os poros trabalham como gerador de um campo de desmagnetização, necessitando de um campo magnético muito alto para movimentar as paredes dos domínios [32,33,6].

Tabela 4: Características físicas das amostras sinterizadas a 1000 °C/6 h.

AMOSTRAS x	AMOSTRAS NÃO SINTERIZADAS		AMOSTRAS SINTERIZADAS		
	Dv (g/cm ³)	Dv/Dt (%)	Da (g/cm ³)	Da/Dt (%)	Pa (%)
0,00	2,31	42,61	5,00	92,25	1,62
0,05	2,62	48,61	4,93	91,46	9,41
0,10	2,67	49,53	4,87	90,35	7,21
0,15	2,67	49,53	4,66	86,45	6,42
0,20	2,88	53,43	4,66	86,45	8,22

(Densidade teórica (Dt): 5,39 g/cm³ -JCPDS 34-0425)

(Densidade teórica (Dt): 5,42 g/cm³- JCPDS 01-077-0010)

A Tabela 5 mostra a variação do tamanho médio de grão para a amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) a estequiometria contendo $x = 0,20$ sinterizadas a 1000 °C/6 h.

Tabela 5: Tamanho médio de grão para as amostras com estequiometria contendo $x = 0,00$ a $x = 0,20$ sinterizadas a 1000 °C/6 h.

AMOSTRAS	TAMANHO DE GRÃO (μm)
$x = 0,00$	0,79 ± 0,11
$x = 0,05$	1,03 ± 0,21
$x = 0,10$	0,81 ± 0,07
$x = 0,15$	1,04 ± 0,05
$x = 0,20$	0,79 ± 0,05

Analisando a Tabela 5 observa-se que não houve variação significativa do tamanho médio de grão da amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) para a amostra com estequiometria contendo $x = 0,20$.

Nas amostras observou-se que a magnetização decresceu de 39,73 emu/g, na amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$), para 27,99 emu/g, na amostra com estequiometria contendo $x = 0,20$. A magnetização apresenta uma dependência com a característica extrínseca do material como o tamanho de grão e também com a característica intrínseca do material como a composição e a distribuição dos cátions na rede espinélio [6,23].

Neste caso, o decréscimo da magnetização de saturação de 39,73 emu/g, na amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) para 27,99 emu/g, na amostra com estequiometria contendo $x = 0,20$ também é explicado devido que a característica intrínseca da composição nas amostras investigadas prevaleceu sobre a característica extrínseca, que no caso depende das variáveis de processamento, como é o caso do tamanho de grão [6,23].

As Figuras 4 a 8 mostram as micrografias da amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) a estequiometria contendo $x = 0,20$ sinterizadas a 1000 °C/6h. Nas micrografias observou-se que ocorreram a formação de fase líquida rica em PbO entre os grãos das amostras com estequiometria contendo $x = 0,05$ a estequiometria contendo $x = 0,20$. Neste caso observou-se que com o acréscimo de PbO acarretou ao aumento da espessura da camada da fase líquida rica em PbO diminuiu a densidade aparente das amostras [34,35,13].

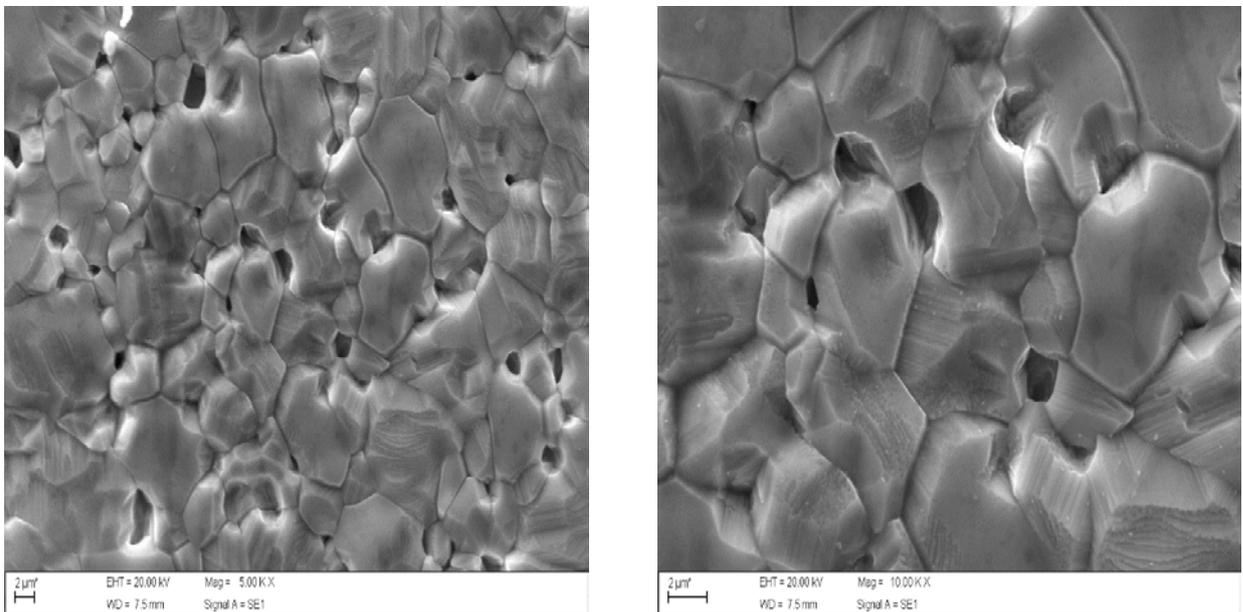


Figura 4: Microestrutura da amostra isenta de chumbo ($x = 0,00$) sinterizada a 1000 °C/6h.

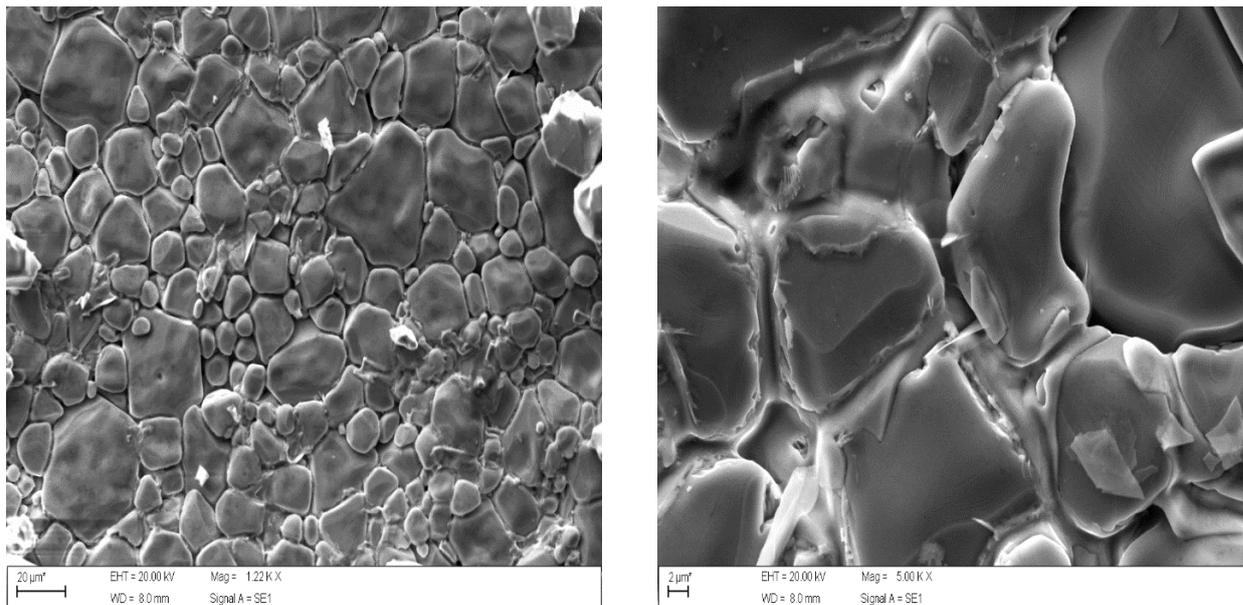


Figura 5: Microestrutura da amostra com estequiometria contendo $x = 0,05$ sinterizada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{h}$.

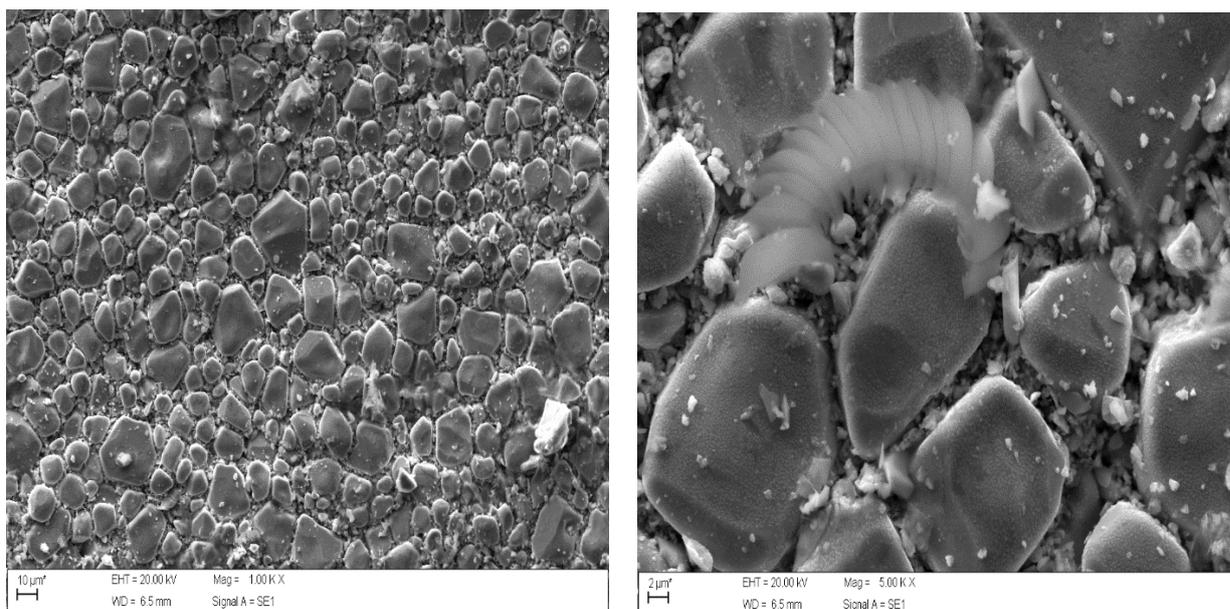


Figura 6: Microestrutura da amostra com estequiometria contendo $x = 0,10$ sinterizada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{h}$.

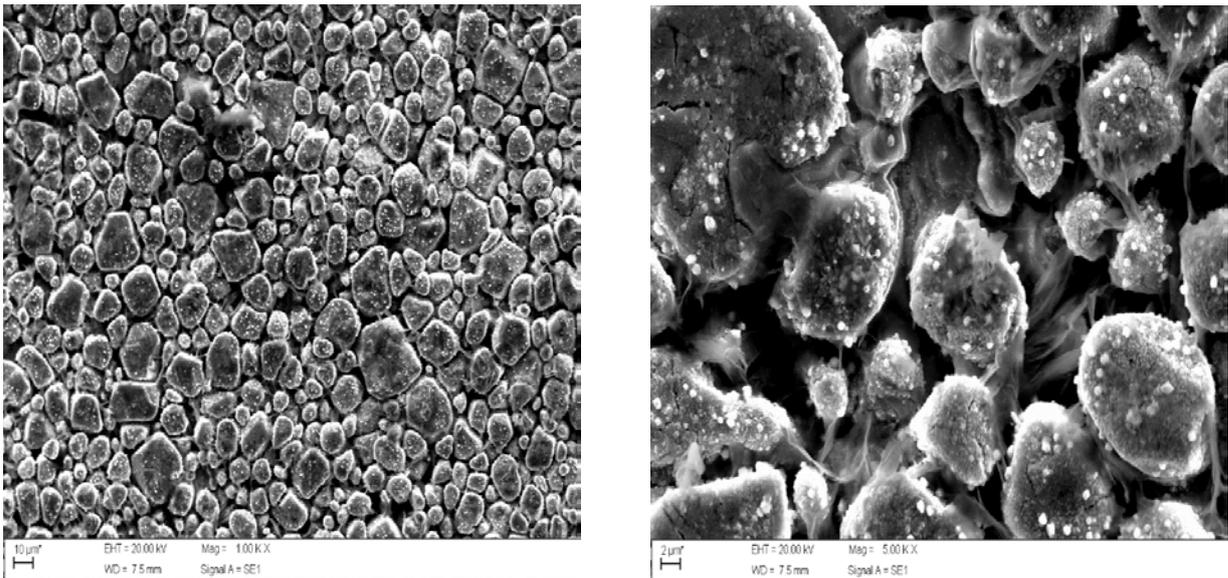


Figura 7: Microestrutura da amostra com estequiometria contendo $x = 0,15$ sinterizada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{h}$.

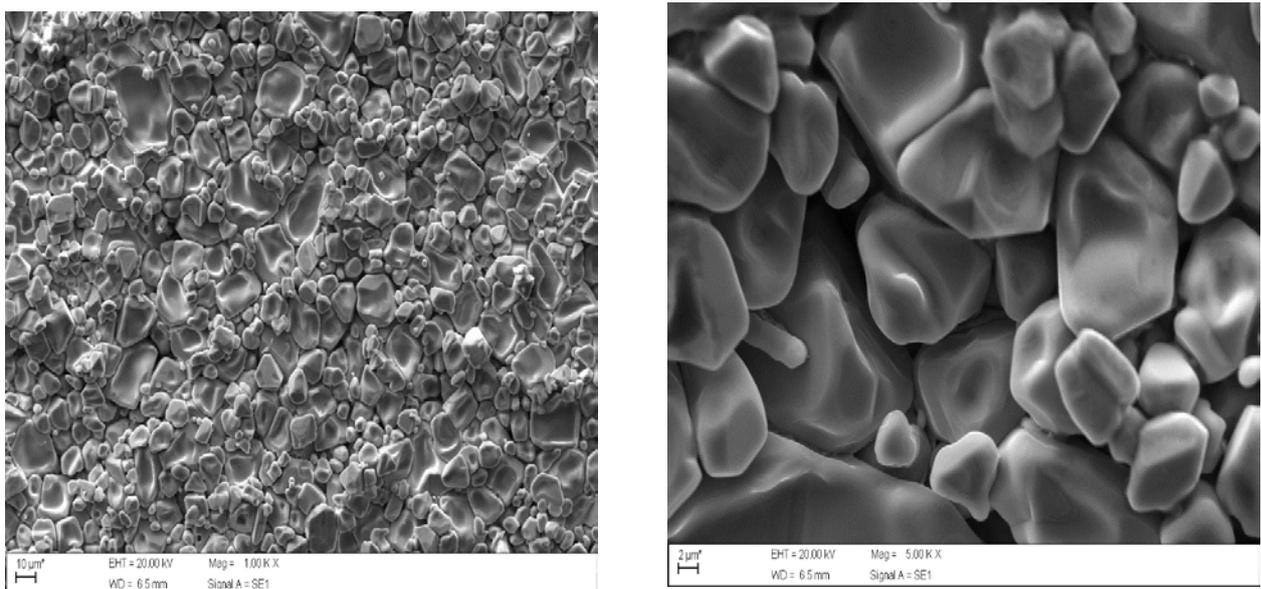


Figura 8: Microestrutura da amostra com estequiometria contendo com $x = 0,20$ sinterizada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{h}$.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a amostra com $x = 0,00$ é formada exclusivamente pela fase com a estrutura de espinélio, com simetria cúbica, já as amostras com estequiometria acima de $x = 0,05$ são formadas exclusivamente pela fase com a estrutura de espinélio com simetria tetragonal. O aumento da concentração de PbO proporcionou um aumento da porosidade devido ao aumento da espessura da camada da fase líquida rica em PbO localizada entre os grãos diminuindo a densidade aparente das amostras.

As curvas de histerese possuem características de um material magnético mole. Observou-se também que dois fatores contribuíram para a diminuição da magnetização de saturação com a concentração de chumbo: i) o aumento da porosidade e a ii) composição do material. Entretanto, observou-se que o campo coercivo aumentou com a concentração de chumbo devido a anisotropia magnetocristalina.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPEMIG pelos apoios financeiros.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SMIT, J., WIJN, H.P.J. *Ferrites-Physical properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to Their Technical Applications*. Eindhoven, Holland, N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, 1959.
- [2] SRIDHAR, R., RAVINDER D., KUMAR, K. V. "Synthesis and Characterization of Copper Substituted Nickel Nano-Ferrites by Citrate-Gel Technique", *Advances in Materials Physics and Chemistry*, v. 2, n. 3, pp. 192-199, 2012.
- [3] HOQUE, S. M., ULLAH, M. S., KHAN, F.A., *et al.* "Structural and magnetic properties of Li-Cu mixed spinel ferrites", *Physica B*, v. 406, n. 9, pp. 1799 – 1804, 2011.
- [4] DUNITZ, J. D., ORGEL, L. E. "Electronic properties of transition metal oxides: Distortions from cubic symmetry", *J. Phys. Chem. Solids*, v. 3, n. 1-2, pp. 20-29, 1957.
- [5] DARUL, J. "Thermal instability of the tetragonally distorted structure of copper-iron materials", *Z.Kristallogr.Suppl.*, v. 30, pp. 335-340, 2009.
- [6] TORQUATO, R. A., PORTELA, F. A., GAMA, L, *et al.* "Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre", *Cerâmica*, v. 54, n. 329, pp. 55-62, 2008.
- [7] KULKARNI, R.G., PATIL, V.U. "Jahn-Teller-type crystal distortions in copper ferrite", *Journal of Materials Science*, v. 15, n. 9, pp. 2221-2223, 1980.
- [8] ATA-ALLAH, S. S., HASHHASH, A. "Jahn-Teller effect and superparamagnetism in Zn substituted copper-gallate ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 307, n. 2, pp. 191-197, 2006.
- [9] XIAO, Z., JIN, S., WANG, X., *et al.* "Preparation, structure and catalytic properties of magnetically separable Cu-Fe catalysts for glycerol hydrogenolysis", *J. Mater. Chem*, v. 12, n. 32, pp. 16598-16605, 2012.
- [10] YANG, H., YAN, J., LU, Z., *et al.* "Photocatalytic activity evaluation of tetragonal CuFe₂O₄ nanoparticles for the H₂ evolution under visible light irradiation", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 476, n. 1-2, pp. 715-719, 2009.
- [11] ZHANG, P., YU, B., ZHANG, L. "Mechanism of oxygen releasing of copper ferrite in the formation of the corresponding oxygen-deficient compound", *Science in China Series B*, v. 52, n. 1, pp. 101-108, 2009.
- [12] PLOCEK, J., HUTLOVÁ, A., NIŽŇANSKÝ, D., *et al.* "Preparation of CuFe₂O₄/SiO₂ nanocomposite by the sol-gel method", *Materials Science-Poland*, v. 23, n. 3, pp. 697, 2005.
- [13] MIRZAEI, O. "Influence of PbO and TiO₂ additives on the microstructure development and magnetic properties of Ni-Zn soft ferrites", *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, v. 26, n. 2, pp. 152-158, 2013.
- [14] SACHELARIÉ, L., DOROFTEI, C., REZLESCU, E. "Microstructure and magnetic and electrical properties of low-temperature sintering Ni-Zn, Li-Zn and Mg-Zn-Cu ferrites without and with addition of lead oxide", *Journal of optoelectronics and advanced materials*, v. 2, n. 4, pp. 864 - 867, 2010.
- [15] GERMAN, R.M. *Liquid Phase Sintering*. New York, Springer Science & Business, v. 2, 1985.
- [16] VIEIRA, D. C., BALAN, A. M. O. A., DURAN, R. M. "Evolução microestrutural da cerâmica KSr₂Nb₅O₁₅ dopada com CuO:B₂O₃", *Cerâmica*, v. 55, n. 334, pp. 128-134, 2009.
- [17] SILVA, A. G. P., JÚNIOR, C. A. "A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização", *Cerâmica*, v. 44, n. 290, pp. 225-232, 1998.
- [18] REZLESCU, N., SACHELARIÉ, L., REZLESCU, E., *et al.* "Influence of PbO on microstructure and properties of a NiZn ferrite", *Ceramics International*, v. 29, n. 1, pp. 107-111, 2003.
- [19] ULLAH, Z., ATIQ, S., NASEEM, S. "Influence of Pb doping on structural, electrical and magnetic

- properties of Sr-hexaferrites", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 555, n. 5, pp. 263-267, 2013.
- [20] HAQ, A., ANIS-UR-REHMAN, M. "Effect of Pb on structural and magnetic properties of Ba-hexaferrite", *Physica B*, v. 407, n. 5, pp. 822–826, 2012.
- [21] ASTM STANDARD E 1382, 1997. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis*. ASTM International. West Conshohocken. 1997.
- [22] MARCOMINI, R. F., SOUZA, D. M. P. F. "Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens "Image J", *Cerâmica*, n.57, pp.100-105, 2011.
- [23] COSTA, A. C. F. M., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. *Cerâmica*, v. 49, n. 311, p. 168-173, 2003.
- [24] DINIZ, V. C. S., KIMINAMI, R. H. G. A., CORNEJO, D. R., *et al.* Estudo microestrutural e magnético de ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas por energia de micro-ondas, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 3, pp. 157–161, 2014.
- [25] ABNT NBR 6220:2011. *Materiais refratários densos conformados — Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida*. São paulo, p. 4. 2011.
- [26] MARIA, K. H., CHOUDHURY, S., HAKIM, M. A. "Structural phase transformation and hysteresis behavior of Cu-Zn ferrites", *International Nano Letters*, v. 42, pp. 1-10, 2013.
- [27] SMITHA, P., PANDEY, P.K, KURIAN, S., *et al.*, "Mossbauer studies and magnetic properties of spinel lead ferrite", *Hyperfine Interact*, v. 184, n. 1-3, pp. 129-134, 2008.
- [28] GAIKWAD, V. B., GAIKWAD, S. S., BORHADE, A. V., *et al.* "Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Cu and Pb", *Sensors & Transducers*, v. 134, n. 11, pp. 132-142, 2011.
- [29] ROUXINOL, F. P. M. *Propriedades Magnéticas de Filmes de Ligas Gd-Cr*. Tese de D.Sc., Unicamp, Campinas, São Paulo, SP, Brasil, 2008.
- [30] BALAGUROV, A. M., BOBRIKOV, I. A., MASCHENKO, M. S., *et al.* Structural phase transition in CuFe_2O_4 spinel. *Crystallography Reports*, v. 58, p. 696-703, 2013.
- [31] AKHTER, S., PAUL, D. P., HAKIM, MD. A., *et al.* "Magnetic Properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrites with the Variation of Zinc Concentration", *Journal of Modern Physics*, v. 3, pp. 398-403, 2013.
- [32] RAMKRISHNA, H. K., ASIF, K., ANKUSH, B. K., *et al.* "Influence of Cr^{3+} substitution on the electrical and magnetic properties of $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles", *International Nano Letters*, v. 28, n. 2, pp. 1-5, 2012.
- [33] CHAUDHARI, M.V., SHIRSATH, SAGAR E., *et al.*, "Site occupancies of Co–Mg–Cr–Fe ions and their impact on the properties of $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 552, pp. 443–450, 2013.
- [34] GERMAN, R. M., SURI, P., PARK, S. J. "Review: liquid phase sintering", *Journal of Materials Science*, v. 44, pp. 1-39, 2009.
- [35] MARCHI, J. Sinterização via fase líquida de cerâmicas à base de carbetos de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos. Tese de D.Sc., IPEN. São Paulo, SP, Brasil, 2003.