

Efecto de la concentración de magnetita en la estructura, propiedades eléctricas y magnéticas de un material compuesto a base de resina de poliéster

Effect of the concentration of magnetite on the structure, electrical and magnetic properties of a polyester resin-based composite

Gabriel Peña-Rodríguez¹, Paola A. Rivera-Suárez²,
César H. González-Gómez³, Carlos A. Parra-Vargas⁴,
Andrés O. Garzón-Posada⁵,
David A. Landínez-Téllez⁶ y Jairo Roa-Rojas⁷

Recibido: 31 de marzo de 2017
Aceptado: 24 de noviembre de 2017

Cómo citar / How to cite

G. Peña-Rodríguez, P. A. Rivera-Suárez, C. H. González-Gómez, C. A. Parra-Vargas, A. O. Garzón-Posada, D. A. Landínez-Téllez y J. Roa-Rojas, Efecto de la concentración de magnetita en la estructura, propiedades eléctricas y magnéticas de un material compuesto a base de resina de poliéster. *TecnoLógicas*, vol. 21, no. 41, pp. 13-27, 2018.

-
- ¹ PhD en Ingeniería de Materiales. Facultad de Ciencias Básicas. Departamento de Física. Grupo GIFIMAC. Universidad Francisco de Paula Santander. Cúcuta, Colombia. gabrielpr@ufps.edu.co
 - ² Ingeniera Industrial. Facultad de Ingeniería Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Colombia. paorivera08@gmail.com
 - ³ Ingeniero Industrial. Facultad de Ingeniería Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Colombia. cesargonzalez1691@gmail.com
 - ⁴ PhD en física. Escuela de Física: Grupo de Física de Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia, carlos.parra@uptc.edu.co
 - ⁵ MSC. en Materiales, Estudiante de doctorado en Materiales, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. aogarzonp@unal.edu.co
 - ⁶ PhD en Física, Grupo de Física de Nuevos Materiales, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. dalandinezt@unal.edu.co
 - ⁷ PhD en Física, Grupo de Física de Nuevos Materiales, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. jroar@unal.edu.co



Resumen

Se reporta el efecto de la concentración de polvos de magnetita (Fe_3O_4) sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de un material compuesto a base de resina de poliéster termoestable. Las muestras se elaboraron mediante el método de colado manual en concentraciones de: 60-40, 70-30, 80-20, 90-10 y 100-0 (% en peso), donde la fase mayoritaria es la resina y la minoritaria los óxidos de Fe_3O_4 . La estructura cristalina se estudió usando la técnica de difracción de rayos X y la caracterización superficial tuvo lugar a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido. Se midió la respuesta eléctrica por medio de curvas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico y de resistividad eléctrica volumétrica a través de un electrómetro. La respuesta magnética se determinó mediante curvas de magnetización en función de la intensidad de campo magnético aplicado y en función de la temperatura. El análisis estructural indica que el porcentaje de cristalinidad aumenta a medida que se adiciona la concentración de Fe_3O_4 a las muestras. La caracterización eléctrica del material evidencia que la resistividad volumétrica disminuye con el incremento de magnetita, mostrando una transición aislante-conductor, con valores de la constante dieléctrica cada vez mayores. La caracterización magnética evidencia un aumento lineal de la magnetización de saturación y del momento magnético en función de la cantidad de magnetita adicionada a la matriz polimérica, mientras que la coercitividad evidencia comportamientos de materiales magnéticos blandos tanto en $T > T_v$ como en $T < T_v$, donde T_v representa la temperatura de Verwey.

Palabras clave

Materiales compuestos, magnetita, polarización eléctrica, resistividad volumétrica, comportamiento magnético, DRX.

Abstract

This study reports the effect of the concentration of magnetite powders (Fe_3O_4) on the electrical and magnetic properties of a resin-based composite of thermoset polyester. The samples were prepared by the casting method at different concentrations: 60-40, 70-30, 80-20, 90-10 and 100-0 (% in weight), where the primary phase was resin and the secondary, Fe_3O_4 powders. The crystalline structure was studied using X-ray diffraction and surface characterization was carried out applying the scanning electron microscopy technique. The electrical response was measured by electric polarization curves as a function of the electric field; and the volumetric electrical resistivity, by an electrometer. The magnetic response was determined by magnetization curves as a function of temperature and intensity of the applied magnetic field. The structural analysis indicates that crystallinity increases as higher concentrations of Fe_3O_4 are added to the samples. The electrical characterization of the material reveals that the volumetric resistivity decreases as the content of magnetite increases. These reactions indicate an insulation-conductor transition with increasing dielectric constant values. The magnetic characterization presents a linear increase of the saturation of magnetization and magnetic moment as a function of the amount of magnetite added to the polymer matrix, whereas the coercivity shows behaviors of soft magnetic materials for $T > T_v$ and for $T < T_v$, where T_v represents the temperature of Verwey.

Keywords

Composite materials, magnetite, electric polarization, volumetric resistivity, magnetic behavior, XRD.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la necesidad de suplir algunas limitaciones existentes en diversos materiales monofásicos ha promovido una intensa actividad en nuevos materiales compuestos (también conocidos como “compósitos”), formados por la combinación de dos o más compuestos, de tal modo que uno de ellos es llamado *matriz* (fase continua: metálica, polimérica o cerámica) y los otros constituyen el *refuerzo* (fase discreta: partículas, láminas o fibras) [1].

Particularmente, el campo de aplicación y estudio de los polímeros ha ganado amplio interés durante las últimas décadas y ocupa espacios que antes les pertenecían a los materiales cerámicos y metálicos [2]. Por esta razón, las resinas de poliéster han conquistado un lugar relevante como una de las familias de polímeros termoestables más usadas en la fabricación de materiales compuestos. Así, gracias a la adición de un catalizador, las cadenas poliméricas de estas resinas se entrecruzan mediante el estireno y forman una red tridimensional, infusible y termoestable que permite la obtención de piezas sólidas en los procesos de curado del material [3].

Los refuerzos particulados se usan en compuestos poliméricos como relleno para reducir costos, mejorar el procesado, controlar la densidad, modificar las propiedades eléctricas, retardar la flama y mejorar las propiedades mecánicas [2]. Entre ellos, se pueden considerar algunos compuestos inorgánicos que incluyen óxidos metálicos tales como los óxidos de hierro. Uno de estos es la magnetita (Fe_3O_4), un material con elevado potencial de aplicabilidad en razón de sus excelentes propiedades eléctricas y magnéticas, fuertemente dependientes de su estructura de tipo espinela inversa [4].

Aunque el uso de la magnetita en matrices termoplásticas y termoestables es relativamente nuevo, se ha implementado en la industria automotriz, en dispositivos de almacenamiento de información y en el

diseño de piezas para uso biomédico cuya forma se modifica ante la presencia de campos magnéticos, como los *stents* [4], debido a las ventajas combinadas de ambos materiales.

En este trabajo se reporta un minucioso estudio del efecto de la concentración de magnetita en la estructura, propiedades eléctricas y magnéticas de mezclas a base de resina de poliéster. La caracterización estructural permitió identificar las fases mineralógicas y el porcentaje de cristalinidad de las muestras, y las imágenes de microscopía facilitaron el análisis de su morfología superficial. Propiedades eléctricas como la constante dieléctrica (ϵ_r) y la resistividad volumétrica (ρ_v) se analizaron a temperatura ambiente. Adicionalmente, se midió la magnetización del material en función de la temperatura, con lo cual se determinó el momento magnético efectivo del material. Mediciones de magnetización en función del campo magnético aplicado permitieron elaborar curvas de histéresis magnética para establecer parámetros característicos como la magnetización de saturación (M_s), la magnetización remanente (M_R) y el campo coercitivo (H_c). Así mismo, se efectuó un análisis de todos los parámetros magnéticos en función de la concentración de magnetita en las muestras.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon óxidos de magnetita en polvo, adquiridos a través de la empresa Minarmol de Colombia S.A.S., con una distribución de tamaño de partícula en el rango entre 8,0 y 65,5 μm . La resina empleada para las mezclas es de tipo ortoftálica insaturada preacelerada (referencia P2000), distribuida por Industrias de Resinas S.A.S. Este tipo de resina es de uso general en ambientes no agresivos, de color rosado, con aproximadamente un 65 % de poliéster, viscosidad en el rango de 500 a 700 mPa.s (a 25 °C) y tiempo de gelación

entre 14 y 18 minutos (a 25 °C). Para el proceso de curado se usó como catalizador Meck-peróxido en concentración de 4 % en peso a temperatura ambiente, siguiendo las recomendaciones del proveedor.

En la Tabla 1 se presentan las mezclas con porcentaje en peso para la conformación de las probetas, donde la fase mayoritaria fue la resina y la minoritaria los polvos de magnetita. La preparación de las muestras se realizó de forma manual, para lo cual se depositó la resina en un recipiente de aluminio; posteriormente se agregaron los polvos de magnetita, y se mezclaron mediante el agitador de cabezal DLAB modelo OS20-S, a 200 r.p.m. por un tiempo de diez minutos; luego se adicionó el catalizador, manteniendo el mezclado por dos minutos más, y por último se depositó manualmente la mezcla en los moldes respectivos, a los que previamente se les había aplicado alcohol polivinílico líquido como desmoldante.

La caracterización morfológica de las muestras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio FEI Quanta 650 FEG. El análisis estructural de identificación de fases cristalinas de las muestras se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), para lo cual se usó el difractómetro X'Pert PRO de PANalytical, con las siguientes condiciones de trabajo: potencial de 45 kV; longitud de onda Cu-K α $\lambda=1,540598$ Å; paso angular $2\theta=0,02^\circ$; tiempo de exposición de 8 s; intensidad de corriente de 40 mA. La respuesta eléctrica del material se determinó a través de mediciones de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado, dividiendo el voltaje aplicado por el espesor de las muestras. Para este fin, se utilizó un polarímetro Radiant Technologies modelo PHVA10-OP110. La resistividad volumétrica a temperatura ambiente se estableció por medio de mediciones características de corriente-voltaje en un electrómetro Keithley 6517A, junto con una cámara de resistividad Modelo 8009. Las mediciones de la magnetiza-

ción en función de la temperatura se efectuaron según los procedimientos *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooled* (FC) en un régimen de temperaturas entre 50 K y 400 K. Las curvas de histéresis magnética se elaboraron a partir de medidas de magnetización DC, en función del campo magnético aplicado hasta un máximo de 3,0 Tesla. Para lo anterior se utilizó un magnetómetro en modo VSM de Quantum Design (VersaLab™).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se presentan resultados de microscopía electrónica de barrido, en imágenes de la superficie de las muestras M10, M20, M30 y M40, para una magnificación de 100X con el sensor de electrones secundarios provenientes de las mismas muestras, ya que son emitidos durante procesos de colisiones inelásticas.

En todas las muestras se evidenció notoriamente que al aumentar el porcentaje en peso de magnetita se incrementa la densidad superficial (cantidad de partículas por unidad de área) en la muestra y disminuyen las separaciones entre partículas. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura [4]–[6]. Adicionalmente, puede observarse una topografía superficial irregular de las partículas de magnetita, con geometrías inhomogéneas y tamaños promedio que oscilan entre 8,0 μm y 65,5 μm inmersas en la matriz de resina. Así mismo se observan aglomeraciones entre partículas que han sido atribuidas a interacciones magneto-dipolo entre las mismas [7].

La Fig. 2 muestra el patrón de difracción obtenido para la magnetita en polvo. Se aprecia un comportamiento policristalino, identificado en las tablas PDF bajo el código No. 01-075-1610, que corresponde a una estructura cúbica perteneciente al grupo espacial Fd $\bar{3}m$, con parámetros de red $a=b=c=8,3940$ Å. De igual manera se observa que la reflexión de mayor intensi-

dad corresponde al plano de difracción más densamente poblado (311), ubicado en la posición angular $2\theta=35,439^\circ$.

Los patrones de difracción para cada una de las muestras se presentan en la Fig. 3, donde se observa que a medida que la concentración de magnetita se incrementa en la muestra, la reflexión de mayor intensidad ($2\theta=35,439^\circ$) correspondiente a

la magnetita aumenta, mientras que la correspondiente a la fase de la resina de poliéster ($2\theta=20,134^\circ$) se reduce gradualmente. En esta figura, el comportamiento amorfo de la resina se identifica a través de símbolos circulares, mientras que los picos de difracción de la magnetita se han marcado con triángulos.

Tabla 1. Porcentajes en peso de cada una de las mezclas de polvo de magnetita y resinas de poliéster. Fuente: autores.

Muestra	Porcentaje (%) en peso de magnetita	Porcentaje (%) en peso de resina
M0	0	100
M10	10	90
M20	20	80
M30	30	70
M40	40	60

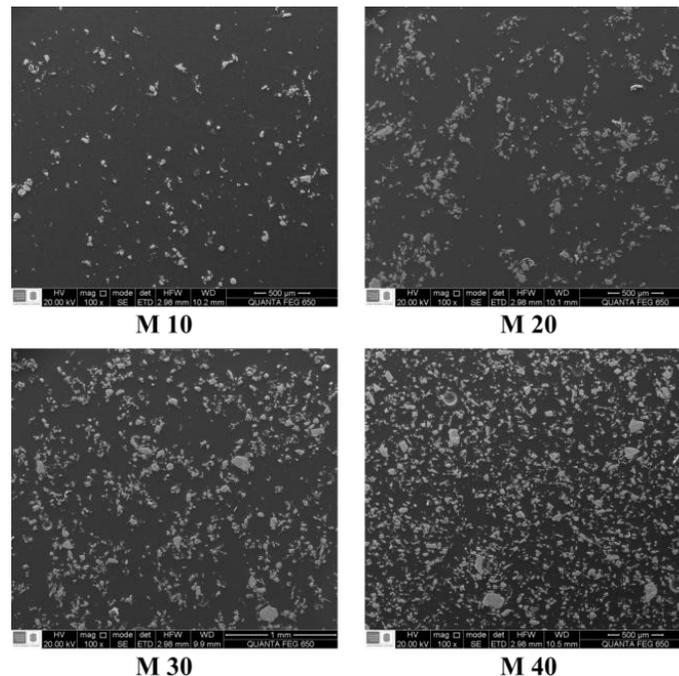


Fig. 1. Micrografías de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido a 100X. Fuente: laboratorio de microscopía de la Universidad Industrial de Santander.

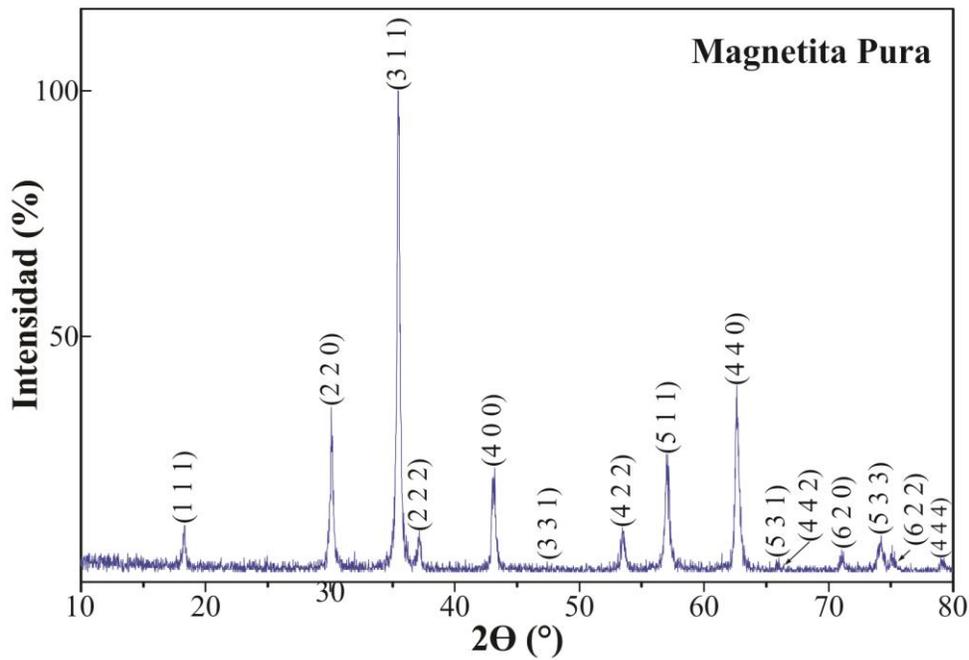


Fig. 2. Patrón de difracción de la magnetita en polvo con sus respectivos índices de Miller. Fuente: autores.

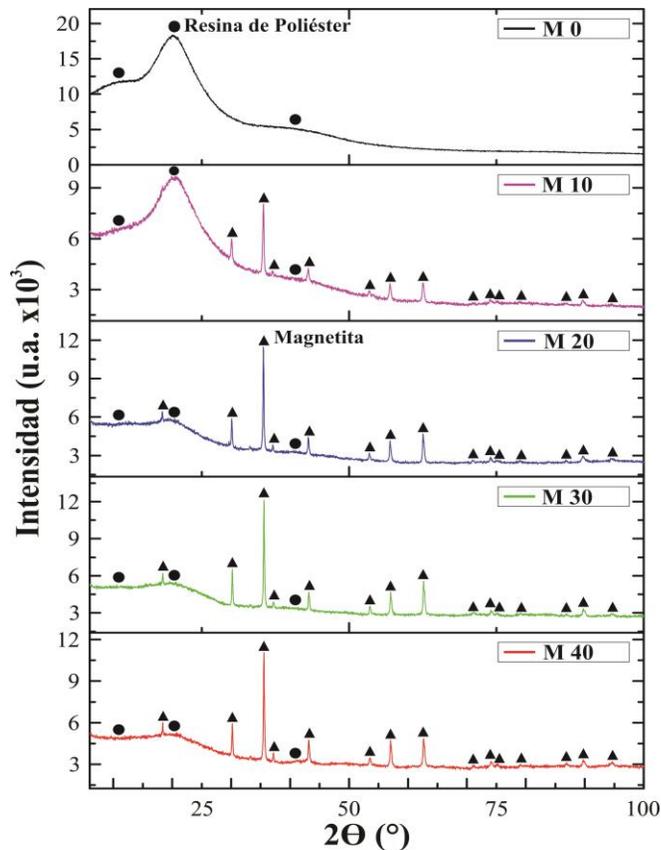


Fig. 3. Patrones de difracción para cada muestra de la Tabla 1. Los puntos circulares corresponden a los picos característicos de la resina de poliéster amorfa, mientras que los puntos triangulares hacen referencia a las reflexiones de Bragg de la magnetita. Fuente: autores.

Como era de esperarse, los porcentajes de cristalinidad aumentan con el incremento en la concentración de magnetita (ver Tabla 2), resultado que es coherente con lo reportado en [8], quienes trabajaron con compuestos de polietileno de alta densidad y partículas de magnetita. El porcentaje de cristalinidad se calcula al comparar numéricamente las intensidades correspondientes a la fase amorfa de la resina de poliéster con las intensidades características de la magnetita en los difractogramas de la Fig. 3.

En la Fig. 4 se presentan las gráficas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado para las muestras M0, M20, M30 y M40 respectivamente. En dicha figura se observan las curvas de histéresis producidas al aplicar una señal triangular bipolar con un período de 50 ms, donde se aprecia el efecto de la concentración de magnetita en la polarización eléctrica del material compuesto. El compor-

tamiento observado para la muestra M0 es típico de un condensador lineal y se debe al carácter dieléctrico de la resina. Para la muestra M20 la respuesta es característica de un condensador y resistencia en paralelo, correspondiente a un dieléctrico con pérdidas, debido a la mezcla del material dieléctrico de la resina con el material conductor y resistivo de la magnetita. Finalmente, las muestras M30 y M40 evidencian una característica más resistiva en razón del contenido sustancial de magnetita conductora [9].

Tabla 2. Porcentajes de cristalinidad para cada una de las muestras. Fuente: autores.

Muestra	% de cristalinidad
M 0	73,96
M 10	77,52
M 20	84,08
M 30	89,26
M 40	94,43

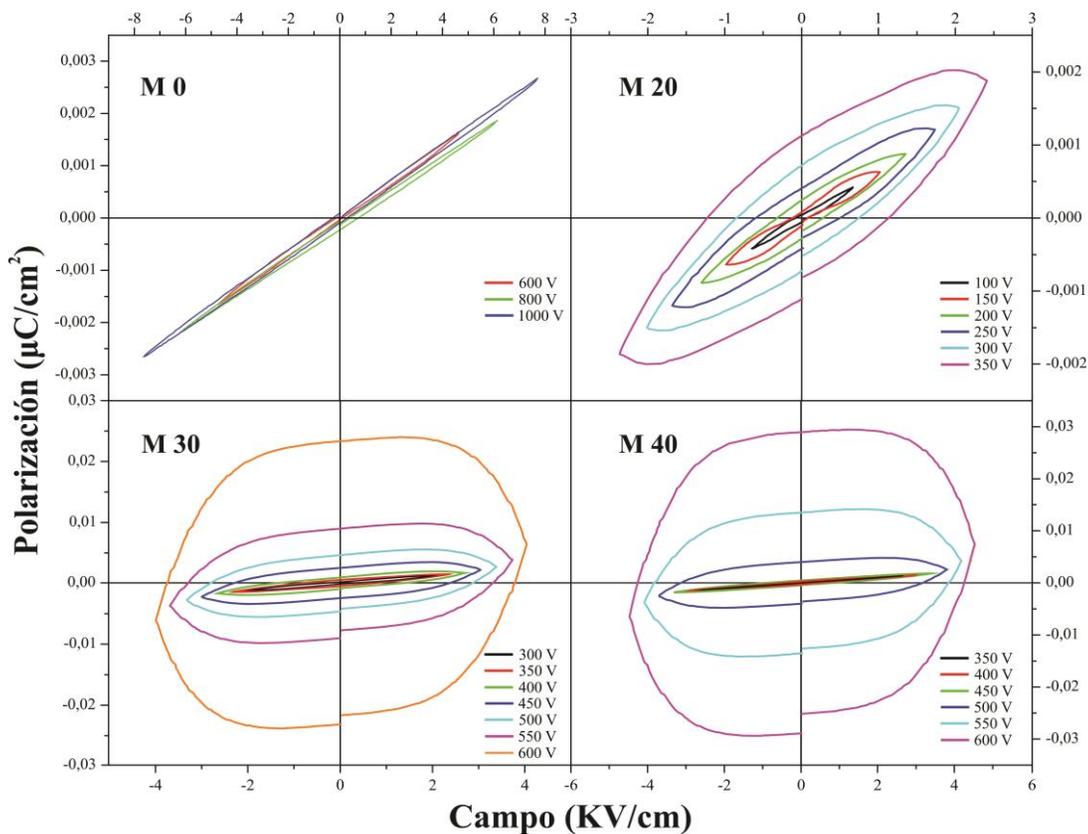


Fig. 4. Curvas de polarización eléctrica para las muestras M0, M20, M30 y M40. Fuente: autores.

Para calcular el valor de la constante dieléctrica (ϵ_r) en cada muestra, se utilizó la relación existente entre esta constante, el campo eléctrico aplicado (E), la polarización de saturación (P) y la constante de permeabilidad del espacio libre ϵ_0 ($8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$), que está dada en (1) tal como se reporta en [10].

$$\epsilon_r = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (1)$$

En la Tabla 3 se presentan los valores promedios de ϵ_r hallados para cada una de las muestras. En ella es posible observar claramente el aumento de ϵ_r con el incremento en la concentración de magnetita.

Para el caso de la muestra M40, el incremento de ϵ_r es de 1290 % respecto del valor hallado para la muestra M0. Conforme se muestra en la micrografía de la Fig. 1 una buena proporción superficial del material está ocupada por la magnetita, lo que justifica el aumento en el carácter resistivo, pero existe otra gran porción intersticial de resina. Esta distribución de los dos materiales podría constituir incontables pequeños condensadores dieléctricos que justificarían el aumento gradual de ϵ_r con el aumento en la concentración de magnetita. Por otra parte, al comparar los valores de ϵ_r para las muestras con los reportados en la literatura, se encontró que son del mismo orden de magnitud a los hallados en [4], para mezclas de polietileno y magnetita. Así mismo, el valor encontrado de ϵ_r para la muestra M0 se encuentra

dentro del rango reportado en la literatura [11].

Es preciso mencionar que las muestras en estudio (resina – Fe_3O_4) sufren una transición al pasar de ser un material aislante (dieléctrico ideal) en las mezclas M0 y M10, a un material resistivo (material conductor) en las muestras M30 y M40, donde la corriente y el voltaje se encuentran en fase. De tal manera que para la resina de poliéster, las propiedades dieléctricas (no conductor) se verán afectadas con la concentración de magnetita, puesto que el umbral para alcanzar una cierta tensión eléctrica (llamada voltaje de ruptura) se hace cada vez menor debido a que la polarización aumenta en función del incremento de la concentración porcentual en peso del refuerzo (magnetita) a campos aplicados cada vez más bajos.

En la Tabla 4 se aprecia una clara influencia del aumento de la concentración de magnetita en la resistividad volumétrica del material: se observa una significativa caída de hasta seis órdenes de magnitud, al pasar de $\times 10^{13} \Omega\text{-cm}$ para las muestras M0 a valores de $\times 10^7 \Omega\text{-cm}$ para la muestra M40. Lo anterior indica que la resistividad volumétrica disminuye con el incremento en la concentración de partículas de magnetita. Cuando la concentración de magnetita alcance el umbral de percolación [12], habrá una red conductora en la matriz polimérica y, por consiguiente, una enorme disminución en la resistividad volumétrica, que se observa en la muestra M40.

Tabla 3. Valor promedio de la constante dieléctrica (ϵ_r) para las muestras. Fuente: autores.

Muestra	Constante dieléctrica (ϵ_r)
M 0	4,74
M 10	6,72
M 20	12,00
M 30	49,8
M 40	61,2

Tabla 4. Valores de resistividad volumétrica de las muestras en función de la concentración en peso de magnetita. Fuente: autores.

Muestra	Resistividad volumétrica ($\Omega\text{-cm}$)
M 0	$3,563 \times 10^{13}$
M 10	$3,284 \times 10^{13}$
M 20	$1,057 \times 10^{11}$
M 30	$9,916 \times 10^{10}$
M 40	$7,269 \times 10^7$

Los resultados anteriores son similares a los reportados en [4], [5], [13], que evidenciaron una tendencia a la disminución en la resistividad del material entre cuatro y seis órdenes de magnitud, al aumentar la concentración de magnetita en muestras de poliuretano, resina epoxi y polietileno de alta densidad respectivamente. Sin embargo, los valores de resistividad volumétrica obtenidos en la presente investigación, inclusive para la muestra M40, difieren del excepcional valor de $1,068 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ que posee la magnetita pura [14]. Esto se debe a la alta resistividad de la matriz polimérica (resina de poliéster) que oscila entre $3,3 \times 10^{12}$ y $3 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$ [15], y que constituye el mayor porcentaje en peso dentro del compuesto. A concentraciones de carga de hasta 10 % en peso, la alta resistividad del material compuesto ($\rho_v \geq 10^{13} \Omega\text{-cm}$) es indicativa de la fase polimérica aislante.

Las Tablas 5 y 6 sintetizan los resultados obtenidos para la magnetización de saturación (M_S), la magnetización remanente (M_R) y el campo coercitivo (H_C) me-

didados en las curvas de histéresis (ver Fig. 5 y 6) tomadas a temperatura constante de 50 y 300 K respecto al campo magnético aplicado (± 3 Tesla) para cada una de las muestras, evidenciándose que M_S y M_R aumentan a medida que se incrementa el porcentaje en peso de magnetita en las muestras. Este comportamiento concuerda con los obtenidos en [7], [16], [17]. Por otra parte, el campo coercitivo (H_C) presenta un comportamiento independiente del porcentaje en peso de magnetita presente en la muestra, similar a lo reportado en [18], [19], lo que se debe al tamaño de las partículas y a su orientación aleatoria [17]. Así mismo, se evidencia que la magnetización de saturación, la magnetización de remanencia y el campo coercitivo aumentan al disminuir la temperatura de 300 K a 50 K, efecto debido a las fluctuaciones térmicas de los momentos magnéticos de los espines de la magnetita, que disminuyen al presentarse un incremento en la temperatura [16], [20]–[22].

Tabla 5. Valores obtenidos de la magnetización en función del campo magnético (H) a una temperatura constante de 300 K. Fuente: autores.

Propiedades magnéticas de las muestras a 300K (26,85 °C) – (T. Ambiente)			
Muestra	Magnetización de saturación- M_S ($\pm 0,05$ emu/g)	Magnetización remanente- M_R ($\pm 0,05$ emu/g)	Campo coercitivo- H_C ($\pm 5 \times 10^{-5} T$)
M 40	36,96	2,51	0,00501
M 30	31,07	2,43	0,01083
M 20	20,35	1,19	0,00443
M 10	9,21	0,76	0,00979
M 0	---	---	0,00074

Tabla 6. Valores obtenidos de la magnetización en función del campo magnético (H) a una temperatura constante de 50 K. Fuente: autores.

Propiedades magnéticas de las muestras a 50K (-223,15 °C)			
Muestra	Magnetización de saturación- M_S ($\pm 0,05$ emu/g)	Magnetización remanente- M_R ($\pm 0,05$ emu/g)	Campo coercitivo- H_C ($\pm 5 \times 10^{-5} T$)
M 40	39,03	3,94	0,01334
M 30	33,14	3,28	0,01526
M 20	21,61	2,50	0,01677
M 10	9,78	1,54	0,01402
M 0	---	---	0,00609

Las Fig. 5 y 6 evidencian que, a pesar de la poca correlación entre el campo coercitivo y la concentración de Fe_3O_4 en las muestras, el cambio en la temperatura influencia fuertemente la respuesta magnética, produciendo un gradual descenso de los valores del H_c con el aumento de la temperatura ($H_{c50K} > H_{c300K}$). En la Tabla 5, para una $T=300$ K se observa que el valor del campo coercitivo para M10 y M30 duplica aproximadamente este valor para M20 y M40. Este comportamiento, independiente del porcentaje en peso de Fe_3O_4 presente en la muestra, es semejante al reportado en la literatura [18]-[19] y ha sido atribuido al tamaño de las partículas y al carácter aleatorio de su orientación en todo el volumen del material [17], donde es bien conocido que el tamaño, la morfología superficial y la estructura cristalina de las partículas que conforman un material, así como por las alteraciones en el entramado tridimensional de las muestras, influyen fuertemente en sus propiedades magnéticas, ya que los defectos estructurales y el tamaño finito pueden dar lugar a diferencias en los valores de los parámetros mag-

néticos [23]. Por otro lado, la energía térmica juega un papel determinante sobre la inestabilidad de los dominios magnéticos en el interior de las partículas de un material, razón por la cual esta aparente anomalía es notoria a temperatura ambiente (y en general a altas temperaturas), ya que la agitación térmica magnifica los efectos de fluctuaciones en las superficies finitas [24].

De igual manera, se observa que el campo coercitivo para las muestras con magnetita tomadas a $T=300$ K disminuyó en un orden de magnitud respecto a las evaluadas a $T=50$ K. Este cambio drástico se relaciona con la acentuada fluctuación magnética debida a la llamada transición de Verwey, que tiene lugar en $T_v \approx 120$ K. Esta es una genuina transición de fase donde la estructura cristalina cambia de cúbica a monoclinica, de modo que por debajo de T_v la coercitividad tiene valores mucho mayores atribuidos al cambio discontinuo de la anisotropía de la magnetita al pasar de una fase estructural simétrica, como la cúbica $Fd\bar{3}m$, a una fase menos simétrica como la monoclinica [25], [26].

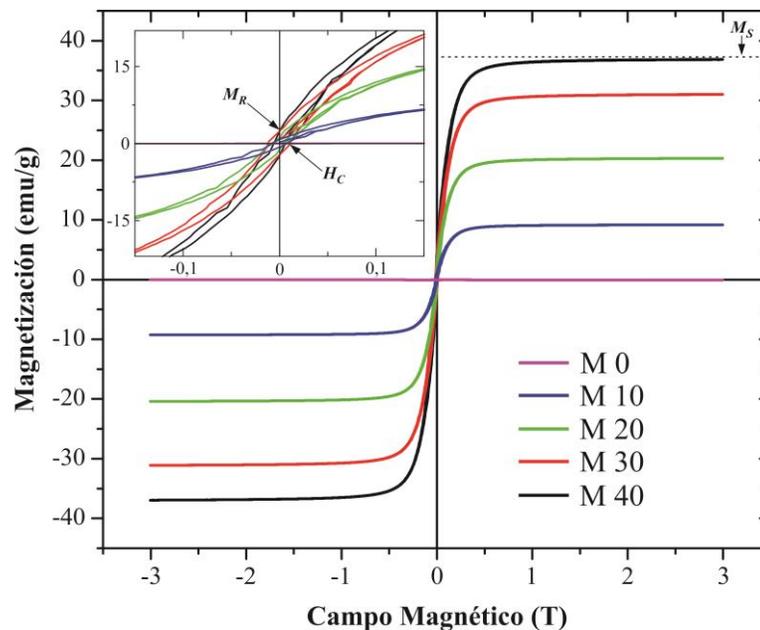


Fig. 5. Curvas de magnetización en función del campo para las muestras a una temperatura constante de 300 K. Fuente: autores.

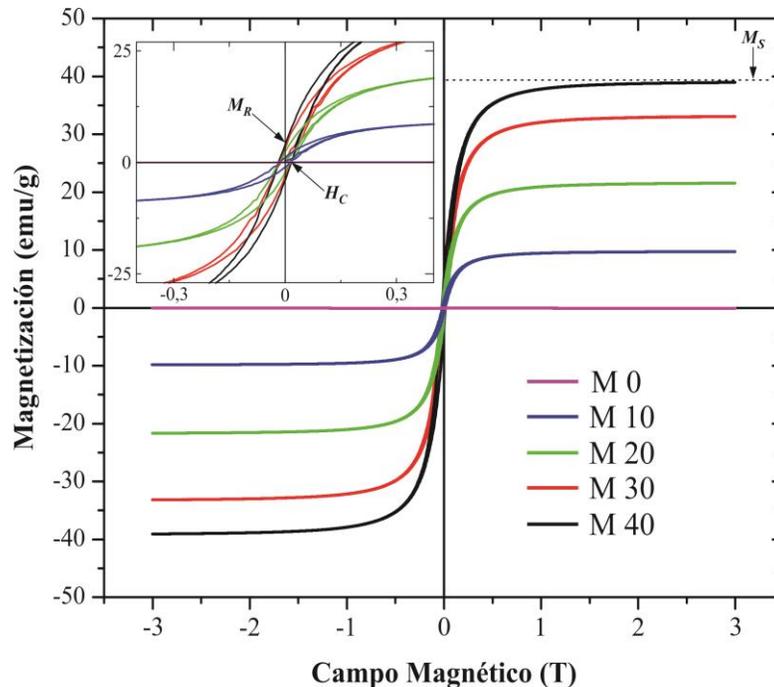


Fig. 6. Curvas de magnetización en función del campo para las muestras a una temperatura constante de 50 K. Fuente: autores.

De acuerdo con la literatura (ver Demir *et al.* [20] y Gu *et al.* [22]), a temperatura ambiente la magnetita se considera un material superparamagnético, con un valor de campo coercitivo y de magnetización remanente cercano a cero (además de una elevada magnetización de saturación), lo que posibilita su uso en aplicaciones biomédicas como la entrega localizada de medicamentos. Este comportamiento superparamagnético es evidente en las curvas tomadas a una $T=300$ K (Fig. 5), donde se aprecia notoriamente la reducción en la histéresis presentada por el material de estudio como respuesta al estímulo provocado por la aplicación del campo, reportando un declive sustancial en los valores de H_c y M_R . Para verlo más claramente, se puede comparar el resultado obtenido para M40 (40 % en peso de Fe_3O_4) a $T=300$ K con un $H_c=0,00501$ T y $M_R=2,51$ emu/g, con el observado para $T=50$ K, donde la misma muestra adquiere un $H_c=0,01334$ T y $M_R=3,94$ emu/g. A su vez, presenta características tales como curvas de histéresis estrechas con bajos campos coercitivos, alta saturación (alrededor de 80 emu/g) [27]–

[29], altas permeabilidades magnéticas y temperaturas de Curie típicas de los materiales ferromagnéticamente blandos [30], baja coercitividad (menor a 0,5 T) y que se utilizan como materiales para el almacenamiento de energía o información [31] y sensores [32], entre otras aplicaciones. Por otra parte, las coercitividades presentadas a la temperatura de 50 K (-223,15 °C), donde $T < T_v$, son características de los materiales ferromagnéticos duros, ya que poseen una coercitividad superior a 0,01 T y se consideran como imanes permanentes. También pueden emplearse como memorias magnéticas y para el almacenamiento de energía [33].

En la Fig. 7 se ejemplifica el comportamiento de la magnetización en función de la temperatura para todas las muestras, en un rango de temperatura entre los 50 K y los 320 K, siguiendo los procedimientos ZFC y FC. En las mediciones ZFC, se enfría la muestra hasta 50 K en ausencia del campo magnético externo; posteriormente se registra la magnetización a medida que aumenta la temperatura en presencia de un campo magnético aplicado de 0,2 T. Por

otro lado, en las mediciones FC, se aplica una intensidad de campo magnético constante de 0,2 T, midiendo la respuesta magnética mientras la muestra se enfría hasta los 50 K.

Estas curvas ZFC-FC, en conjunto con la Tabla 7, suministran información relevante sobre el comportamiento magnético del material compuesto (Resina de poliéster – Fe_3O_4) antes y después de la temperatura a la que ocurre la transición de Verwey [34]. El valor de T_v puede variar ligeramente en función del tamaño, la superficie y la estructura cristalina de las partículas, en lo que se conoce como anisotropía de forma y magnetocristalina [27].

En la Fig. 7 se aprecia que la magnetización (M) del material es bajo a los 50 K y crece tenuemente hasta los 100 K, y aproximadamente a los 110 K se produce un incremento drástico hasta alcanzar su máximo valor, debido al alineamiento de los dominios magnéticos frente al estímulo provocado por el campo externo aplicado. Se observa que la reducción espontánea de

M por debajo de los 120 K es una clara señal de la transición de Verwey.

El recuadro de la Fig. 7 señala la temperatura a la que las curvas ZFC y FC se separan, conocida como temperatura de irreversibilidad (T_{irr}). Este efecto ocurre porque al enfriar en ausencia de campo magnético durante el procedimiento ZFC, los momentos magnéticos del sistema se congelan, de modo que al aplicar el campo a bajas temperaturas no hay suficiente energía térmica para ayudar al campo en la orientación de los momentos magnéticos ferro o ferrimagnéticamente. A medida que se aumenta la temperatura, el efecto del campo adicionado a la energía térmica hace que cada vez más momentos magnéticos se orienten en dirección al campo aplicado, lo que aumenta la magnetización del sistema. Al alcanzar la T_v , la transición estructural que tiene lugar modifica el campo cristalino y la magnetización comienza a disminuir, conforme se observa en la Fig.7.

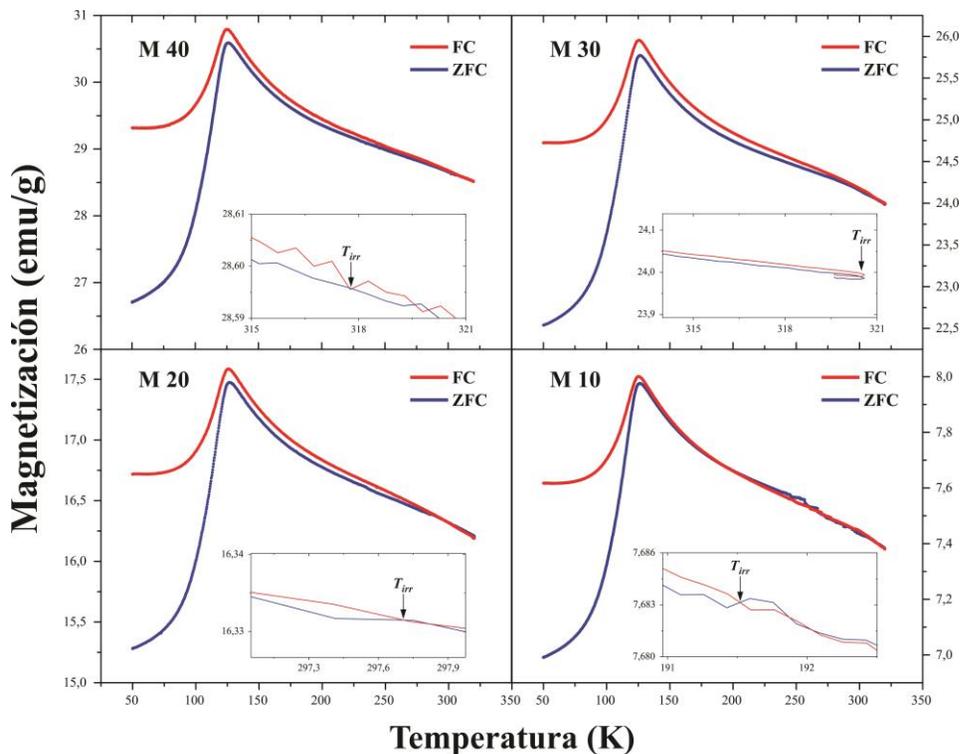


Fig. 7. Curvas de magnetización ZFC y FC para las muestras, medidas con un campo aplicado de 0,2 T. Fuente: autores.

Tabla 7. Valores obtenidos de la magnetización FC medidos con un $H=0,2$ T, donde (M) representa la magnetización, (χ) la susceptibilidad magnética y (T) la temperatura máxima a la que alcanza el momento máximo (MMáx). Fuente: autores.

Muestra	M (emu/g)	T (K)	χ (emu/Oe) x 10^{-3}
M 40	30,79	124,79	0,197
M 30	25,95	126,13	0,139
M 20	17,58	126,09	0,129
M 10	8,00	125,24	0,0316
M 0	---	50,16	0,0000051

En el procedimiento FC, al aplicar el campo a altas temperaturas el sistema responde alineando dominios magnéticos, cuyo número aumenta al disminuir la temperatura hasta alcanzar T_v . A temperaturas inferiores, se produce un ordenamiento de tipo antiferromagnético que disminuye la magnetización, pero su valor es mayor que el observado en la curva ZFC, porque en el caso FC el sistema ha tenido contribución de energía térmica para la orientación de los momentos magnéticos.

Los resultados reportados en la Tabla 7 sugieren un incremento en la magnetización y en la susceptibilidad magnética de las muestras a medida que aumenta el porcentaje en peso de la magnetita. Este comportamiento es similar al presentado en las curvas de histéresis magnéticas, siendo la muestra M40 (40 % en peso de Fe_3O_4) la que reportó mayor M y mayor χ , mientras que los menores valores corresponden a las muestras M10 (10 % en peso de Fe_3O_4) y M0 (100 % de resina). También se puede apreciar que las muestras alcanzan el valor máximo de M sobre los 126 K, en razón del efecto resistivo producido por la matriz polimérica de la resina de poliéster que dificulta el alineamiento de los momentos magnéticos de las partículas de magnetita al exponerse al estímulo de un campo magnético externo [7], [16]. Tras alcanzar el valor máximo, la magnetización decrece tenuemente, pero esta vez no es debido a una transición de fase estructural sino a las fluctuaciones térmicas de los momentos magnéticos del material. Se espera que esta tendencia continúe hasta la temperatura de Curie de la magnetita: $T_c \approx 853$ K [35], temperatura a la que desaparecen los estados de magnetización es-

pontánea porque la energía térmica destruye las fuerzas de acoplamiento de espín y la magnetita se torna completamente paramagnética.

Adicionalmente, en la Fig. 7 se observa que por debajo del máximo la curva FC conserva una tendencia aproximadamente constante de la susceptibilidad magnética, lo que sugiere la ocurrencia de un comportamiento de tipo ferrimagnético [36]. El máximo valor observado en todas las muestras (M10-M40): cerca de $T \approx 120$ K, se atribuye a la transición de Verwey de la magnetita [37].

4. CONCLUSIONES

Estructuralmente se observó que a medida que se incrementa la concentración de magnetita a la matriz de resina el porcentaje de cristalinidad aumenta, lo cual se evidencia en la disminución de la zona amorfa de los patrones de difracción, así como en el incremento de la intensidad para el plano de difracción (311) correspondiente a la magnetita. Por otra parte, dentro de la precisión del equipo de difracción de rayos X utilizado se evidenció que la magnetita y la resina de poliéster no reaccionaron entre sí ya que únicamente las fases de magnetita y resina fueron identificadas en los difractogramas de las mezclas. La caracterización eléctrica del material realizada a través de las medidas de polarización eléctrica y de resistividad volumétrica revela que las muestras sufrieron una transición al pasar de un material aislante (dieléctrico ideal) a un material resistivo (material conductor) a medida que se incrementó la concentración porcen-

tual en peso de la magnetita. Lo anterior se sustenta en la disminución de seis órdenes de magnitud en la resistividad volumétrica de las muestras, como resultado del incremento de la concentración de magnetita. El comportamiento magnético de las muestras reflejó un carácter superparamagnético a temperatura ambiente (~ 300 K), lo que es característico de lazos de histéresis estrechos e indica que la intensidad de imanación se adquiere de forma gradual. Por otra parte, se observó una marcada dependencia de la coercitividad frente al cambio térmico, lo que revela comportamientos propios de los materiales magnéticamente duros (coercitividad mayor que 0,01T) tanto para $T > T_v$ como para $T < T_v$. Sin embargo, el cociente entre la magnetización de remanencia y la magnetización de saturación es relativamente bajo ($M_r/M_s \sim 0.1$), debido a lo cual el material se comporta como magnéticamente blando. Además, la magnetización y la susceptibilidad magnética en función de la temperatura evidenciaron incrementos al aumentar el porcentaje en peso de la magnetita, alcanzando un máximo para $T \approx 120$ K, que se atribuyó a la transición de Verwey de la magnetita.

7. REFERENCIAS

- [1] G. Martínez Barrera, E. Martínez Cruz, and M. Martínez López, "Concreto polimérico reforzado con fibras: Efecto de la Radiación Gamma," *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 13, no. 4, pp. 169–178, 2012.
- [2] J. Kotek, I. Kelnar, J. Baldrian, and M. Raab, "Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers," *Eur. Polym. J.*, vol. 40, no. 4, pp. 679–684, Apr. 2004.
- [3] L. Y. Jaramillo Zapata and I. D. Patiño Arcila, "Selección de Resinas de Poliéster Insaturado para Procesos de Transferencia de Resina en Molde Cerrado," *Tecno Lógicas*, no. 28, pp. 109–127, 2012.
- [4] A. O. Garzón Posada, "Síntesis y caracterización de un material compuesto a base de polietileno de alta densidad y magnetita pulverizada," Universidad Nacional de Colombia, 2015.
- [5] M. Y. Razzaq, M. Anhalt, L. Frommann, and B. Weidenfeller, "Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyurethane shape memory polymers," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 444, no. 1–2, pp. 227–235, Jan. 2007.
- [6] B. Weidenfeller, M. Höfer, and F. Schilling, "Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. 8, pp. 1041–1053, Aug. 2002.
- [7] I. Kong, S. Hj Ahmad, M. Hj Abdullah, D. Hui, A. Nazlim Yusoff, and D. Puryanti, "Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite–thermoplastic natural rubber nanocomposites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 21, pp. 3401–3409, Nov. 2010.
- [8] A. O. Garzón Posada, F. Fajardo, D. Landínez, J. Roa, and G. Peña, "Synthesis, Electrical, Structural and Morphological Characterization of a Composite Material Based on Powdered Magnetite and High Density," *Rev. la Acad. Colomb. Ciencias Exactas, Físicas y Nat.*, vol. 37, no. 144, pp. 57–61, 2013.
- [9] M. Stewart, M. G. Cain, and D. Hall, *Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis*, National Physical Laboratory, 1999.
- [10] A. F. Guzmán Escobar, "Síntesis y caracterización de materiales cerámicos compuestos por caolín y alúmina," Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2014.
- [11] D. Fink, H. Wayne Beaty, and J. Carroll, *Manual práctico de electricidad para ingenieros*, Primera Ed. Barcelona, España: Reverté S.A., 1981.
- [12] X. Zhang, O. Alloul, J. Zhu, Q. He, Z. Luo, H. A. Colorado, N. Haldolaarachchige, D. P. Young, T. D. Shen, S. Wei, and Z. Guo, "Iron-core carbon-shell nanoparticles reinforced electrically conductive magnetic epoxy resin nanocomposites with reduced flammability," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 24, p. 9453, 2013.
- [13] J. Guo, X. Zhang, H. Gu, Y. Wang, X. Yan, D. Ding, J. Long, S. Tadakamalla, Q. Wang, M. A. Khan, J. Liu, X. Zhang, B. L. Weeks, L. Sun, D. P. Young, S. Wei, and Z. Guo, "Reinforced magnetic epoxy nanocomposites with conductive polypyrrole nanocoating on nanomagnetite as a coupling agent," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 69, p. 36560, Aug. 2014.
- [14] S. Liang, "A multifunctional approach to development, fabrication, and characterization of Fe₃O₄ composites," Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, 2005.

- [15] G. D. Limited, "CES EduPack," *Granta Design Limited*. Cambridge, United Kingdom, 2013.
- [16] I. Kong, S. H. Ahmad, M. H. Abdullah, A. N. Yusoff, M. Rusop, and T. Soga, "The Effect Of Temperature On Magnetic Behavior Of Magnetite Nanoparticles And Its Nanocomposites," in *AIP Conference Proceedings*, 2009, vol. 1136, no. 1, pp. 830–834.
- [17] N. Mokhtar, M. H. Abdullah, and S. H. Ahmad, "Structural and Magnetic Properties of Type-M Barium Ferrite – Thermoplastic Natural Rubber Nanocomposites," *Sains Malaysiana*, vol. 41, no. 9, pp. 1125–1131, 2012.
- [18] Z. Guo, S. Park, H. T. Hahn, S. Wei, M. Moldovan, A. B. Karki, and D. P. Young, "Magnetic and electromagnetic evaluation of the magnetic nanoparticle filled polyurethane nanocomposites," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 09M511, May 2007.
- [19] L. A. Ramajo, A. A. Cristóbal, P. M. Botta, J. M. Porto López, M. M. Reboredo, and M. S. Castro, "Dielectric and magnetic response of Fe₃O₄/epoxy composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 4, pp. 388–393, Apr. 2009.
- [20] A. Demir, A. Baykal, H. Sözeri, and R. Topkaya, "Low temperature magnetic investigation of Fe₃O₄ nanoparticles filled into multiwalled carbon nanotubes," *Synth. Met.*, vol. 187, pp. 75–80, Jan. 2014.
- [21] D. Donescu, V. Raditoiu, C. I. Spataru, R. Somoghi, M. Ghiurea, C. Radovici, R. C. Fierascu, G. Schinteie, A. Leca, and V. Kuncser, "Superparamagnetic magnetite–divinylbenzene–maleic anhydride copolymer nanocomposites obtained by dispersion polymerization," *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 10, pp. 1709–1716, Oct. 2012.
- [22] L. Gu, X. He, and Z. Wu, "Mesoporous Fe₃O₄/hydroxyapatite composite for targeted drug delivery," *Mater. Res. Bull.*, vol. 59, pp. 65–68, Nov. 2014.
- [23] M. Di Marco, M. Port, P. Couvreur, C. Dubernet, P. Ballirano, and C. Sadun, "Structural Characterization of Ultrasmall Superparamagnetic Iron Oxide (USPIO) Particles in Aqueous Suspension by Energy Dispersive X-ray Diffraction (EDXD)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 31, pp. 10054–10059, Aug. 2006.
- [24] L. Néel, "Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites," *Ann. Géophys.*, vol. 5, pp. 99–136, 1949.
- [25] M. Bohra, S. Prasad, N. Venketaramani, N. Kumar, S. C. Sahoo, and R. Krishnan, "Magnetic properties of magnetite thin films close to the Verwey transition," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 22, pp. 3738–3741, Nov. 2009.
- [26] W. Tabis, "Structural changes in magnetite in vicinity of the Verwey transition observed with various x-ray diffraction methods," AGH University of Science and Technology, Kraków, Polonia, 2010.
- [27] M. Puca, E. Tacuri, M. Hurtado, M. Guerrero, A. Figueroa, N. Rojas, J. Cjuno, S. García, and R. Lopez, "Estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de poliestireno poroso cargadas con magnetita," *Rev. Peru. química e Ing. química*, vol. 15, no. 2, pp. 5–12, 2012.
- [28] J. Smit and H. Wijn, *Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications*. Eindhoven: N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, 1959.
- [29] S. Yáñez Vilar, M. Sánchez Andújar, S. Castro García, J. Mira Pérez, J. Rivas, and M. A. Señarís Rodríguez, "Magnetocapacidad en nanopartículas de Fe₃O₄ y NiFe₂O₄," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 49, no. 1, pp. 81–88, 2010.
- [30] Y. Pittini-Yamada, E. A. Périgo, Y. de Hazan, and S. Nakahara, "Permeability of hybrid soft magnetic composites," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 11, pp. 4291–4302, Jun. 2011.
- [31] P. Fulay and J.-K. Lee, *Electronic, Magnetic, and Optical Materials*, 2nd ed. CRC Press LLC, 2016.
- [32] A. Hernando and J. M. Rojo, *Física de los materiales magnéticos*, 1st ed. Madrid, España: Editorial Sintesis, 2001.
- [33] J. Cardona Vásquez, "Producción y caracterización de nuevos materiales multiferróicos de la familia RMn_{1-x}FexO₃ (R=Ho, Dy, Gd)," Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [34] I. Org, "Verwey transition," in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2014.
- [35] K. M. Reddy, N. P. Pature, A. Punnoose, and C. Hanna, "Magnetoresistance characteristics in individual Fe₃O₄ single crystal nanowire," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 17, p. 17E115, May 2015.
- [36] A. C. Zapata Dederlé, "Síntesis y caracterización de Magnetitas Pura y dopadas con Cerio y Titanio," Universidad de Antioquia, 2008.
- [37] Z. Zhang, N. Church, S.-C. Lappe, M. Reinecker, A. Fuith, P. J. Saines, R. J. Harrison, W. Schranz, and M. A. Carpenter, "Elastic and anelastic anomalies associated with the antiferromagnetic ordering transition in wüstite, FexO," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 21, p. 13, May 2012.