

Microestructura y propiedades de compuestos de Fe₃O₄/BaTiO₃/epoxi

Leandro Alfredo Ramajo; Adrian Alberto Crstóbal; Jose Manuel Porto Lopez; P. M. Botta; M. M. Reboredo; M. S. Castro

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales – INTEMA – CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata – Av. Juan. B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

e-mail: lrarnajo@fi.mdp.edu.ar ; acristobal@fi.mdp.edu.ar ; jmplopez@fi.mdp.edu.ar ; pbotta@fi.mdp.edu.ar ; mrebored@fi.mdp.edu.ar ; mcastro@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

Con el objetivo de estudiar nuevos materiales multipropósito, en este trabajo se analizó la influencia de las partículas de Fe₃O₄ y BaTiO₃ sobre las propiedades magnéticas y dieléctricas de los sistemas Fe₃O₄/BaTiO₃/epoxi. A tal efecto se analizaron los sistemas bifásicos Fe₃O₄/epoxi y BaTiO₃/epoxi y a partir del análisis de los resultados se conformaron los compuestos Fe₃O₄/BaTiO₃/epoxi. En todos los casos los valores de permitividad y pérdidas dieléctricas fueron altamente influenciados por el contenido de carga. En este sentido, los materiales procesados con Fe₃O₄ presentaron muy elevadas pérdidas dieléctricas para altas concentraciones de carga debido a efectos de percolación y a las propiedades semiconductoras del Fe₃O₄.

Palabras claves: Materiales compuestos, propiedades dieléctricas y magnéticas.

Microstructure and properties of Fe₃O₄/BaTiO₃/epoxy composites

ABSTRACT

The influence of Fe₃O₄ and BaTiO₃ on dielectric and magnetic properties of Fe₃O₄/BaTiO₃/epoxy composites was studied. Initially, biphasic Fe₃O₄/epoxy and BaTiO₃/epoxy composites were analyzed, and based on these results Fe₃O₄/BaTiO₃/epoxy composite were conformed. In all the cases, dielectric properties were influenced by the frequency and filler concentration. In this way, Fe₃O₄/epoxy composites with high filler concentration showed high dielectric loss due to percolation effects and semiconducting properties of Fe₃O₄.

Keywords: Composite materials, dielectric and magnetic properties.

1 INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos epoxi-BaTiO₃, son desde hace varios años, una alternativa viable en la fabricación de condensadores integrados (CI) [1-5], dado que combinan la procesabilidad y baja temperatura de curado de la resina con la alta permitividad del cerámico [6-7].

La necesidad de reducir aún más los costos de producción y el tamaño de los circuitos electrónicos, ha impulsado el estudio y desarrollo de nuevos materiales compuestos con aplicaciones múltiples. Estos sistemas, que poseen dos o más propiedades funcionales, pueden ser empleados en la fabricación, tanto de inductores como de condensadores o resistores, con bajos costos y tiempos de producción. A tal efecto, los compuestos Fe₃O₄/BaTiO₃/epoxi, pueden cubrir algunos de estos requerimientos. Al igual que los compuestos epoxi/BaTiO₃, estos materiales cuentan con la facilidad de procesamiento de las resinas epoxi, buena permitividad del titanato, y también con propiedades ferrimagnéticas debido a la presencia de la Fe₃O₄ [8-9].

Uno de los principales problemas que presentan estos sistemas es la dificultad de combinar eficientemente las propiedades de cada fase sin afectar las características del conjunto. La baja concentración de algún relleno puede no ser suficiente para generar cambios, mientras que altas concentraciones pueden inhibir las propiedades de las otras [6, 10].

El objetivo del presente trabajo es analizar las propiedades dieléctricas y magnéticas de compuestos preparados a partir de la dispersión de partículas de BaTiO₃ y Fe₃O₄ en una matriz epoxi. En una primera

etapa se analizaron los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{epoxi}$ y $\text{BaTiO}_3/\text{epoxi}$, que fueron obtenidos por colada; mientras el compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{epoxi}$ se conformó por inmersión o “*dipping*”. Los sistemas bifásicos se prepararon por colada debido a que esta técnica permite obtener fácilmente compuestos con buenas propiedades y hasta 40% vol de carga [6]. En forma similar, la técnica de “*dipping*” se utilizó con los sistemas trifásicos porque permite preparar compuestos con mayores concentraciones de relleno [6, 8]. Las medidas dieléctricas fueron realizadas en función de la frecuencia, y la concentración de las cargas funcionales (Fe_3O_4 y BaTiO_3).

2 MATERIALES Y MÉTODOS

A excepción del Fe_3O_4 , que es un concentrado de origen natural, el resto de los componentes fueron de origen comercial. El BaTiO_3 fue provisto por TAM ceramics, la resina D.E.R. 325 y el agente de curado D.E.H. 24 por Dow Chemical. Para facilitar el proceso de mezclado la resina se diluyó con 9 o 75% p/p de tetrahidrofurano (THF – Dorwin), dependiendo del tipo de técnica de procesamiento empleada (9% para colada y 75% para *dipping*).

Para mejorar las propiedades dieléctricas el BaTiO_3 fue dopado con 0,60% mol de Nb_2O_5 [6]. El tamaño de partículas luego de la molienda fue 0,65 μm ; 1,4 μm y 2,6 μm para diámetros de partículas de BaTiO_3 correspondientes a 20, 50 y 80% vol de la distribución (D_{20} , D_{50} y D_{80} respectivamente) y área B.E.T de 3,7 m^2/g .

El Fe_3O_4 fue obtenido y purificado de una cantera de mineral de hierro de la localidad de Sierra Grande, y posee una concentración $\geq 97,5$ %p/p. El óxido fue molido en un molino planetario (Fritsch, Pulverisette 7) en cámaras de acero inoxidable bajo atmósfera de Ar durante 3 horas, a fin de modificar la granulometría y cristalinidad de las partículas. Se obtuvieron partículas con un área B.E.T de 3,0 m^2/g .

Los sistemas bifásicos (i.e. $\text{epoxi}/\text{BaTiO}_3$ y $\text{epoxi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) fueron procesados mediante la técnica de colada, mientras que el sistema trifásico ($\text{epoxi}/\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) fue procesado por “*dipping*” (a una velocidad de 3 cm/min). El material compuesto fue obtenido mezclando las diferentes fases junto al agente de curado empleando un mezclador ultrasónico (Sonics vibra-cell). En todos los casos el curado de la matriz se realizó a 100°C durante 2 horas. El porcentaje de THF no modificó sustancialmente las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de la matriz [6].

La caracterización microestructural de las muestras se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio JEOL 6460LV. El análisis dieléctrico fue llevado a cabo utilizando un impedancímetro Hewlett Packard 4284A en el intervalo de frecuencias de 20Hz a 1MHz a temperatura ambiente.

Los ciclos de magnetización en función del campo magnético aplicado fueron determinados a temperatura ambiente empleando un “*Superconducting Quantum Interference Device*” (SQUID, Quantum Design), con un campo magnético máximo de ± 20 kOe.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Compuestos bifásicos $\text{BaTiO}_3/\text{epoxi}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{epoxi}$

En la Tabla 1 se observan los valores de densidad teórica, densidad experimental y porosidad (por diferencia de ambos) de compuestos bifásicos procesados con diferentes fracciones volumétricas de BaTiO_3 y Fe_3O_4 . Cabe destacar que los resultados que se presentan en esta sección para los sistemas $\text{BaTiO}_3/\text{epoxi}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{epoxi}$ fueron reportados con anterioridad por Ramajo y colaboradores [11-12] y se exponen sólo con el objetivo de mejorar la calidad del análisis.

Tabla 1: Densidad de compuestos obtenidos mediante la técnica de colada. Espesor de cada muestra 3mm \pm 0.2mm. (ρ_{BaTiO_3} : 5,8 g/cm³; $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$: 5,2 g/cm³)

Relleno	Fracción en Volumen (vol%)	Densidad Teórica (g/cm ³)	Densidad Experimental (g/cm ³)	Porosidad (%)
BaTiO_3	11,4	1,89	1,75	7,41
	21,0	2,12	1,97	7,08
	32,0	2,67	2,55	4,45
	41,1	3,06	2,87	6,21
Fe_3O_4	11,4	1,59	1,57	1,26
	20,1	1,94	1,93	0,52
	30,1	2,35	2,24	4,68
	40,5	2,77	2,59	6,50

En la tabla se evidencia, que la densidad del material aumenta al incrementarse el porcentaje de carga. La diferencia entre los valores teóricos y experimentales se debe a la presencia de poros, que provienen de las burbujas de aire generadas durante el proceso de mezclado que quedan atrapadas por la alta viscosidad del sistema. Pese a esto, la porosidad se mantiene en valores relativamente aceptables para todos los sistemas (<10%). Los compuestos procesados con bajas concentraciones de Fe_3O_4 presentan menores valores de porosidad que aquellos obtenidos a partir de BaTiO_3 . Esto se puede deber al menor tamaño de las partículas de BaTiO_3 , lo que dificulta el proceso de mezclado y la liberación del aire atrapado.

En la Figura 1 se visualizan las micrografías electrónicas de compuestos conformados sólo con 10 y 40% vol de BaTiO_3 y Fe_3O_4 . En general los sistemas conformados con alto contenido de carga presentan una distribución relativamente más homogénea del relleno que aquellos con bajos contenidos de cargas. En el caso particular de los sistemas BaTiO_3 /epoxi se visualizaron regiones sin partículas con pequeñas zonas porosas y algunas aglomeraciones. Por otra parte, en ninguno de los compuestos Fe_3O_4 /epoxi se observan poros, aunque todas las muestras presentan grandes partículas, presumiblemente de Fe_3O_4 y aglomeraciones como consecuencia de la molienda en seco del Fe_3O_4 (aumenta la energía superficial de las partículas) y un proceso de mezclado no completamente eficiente.

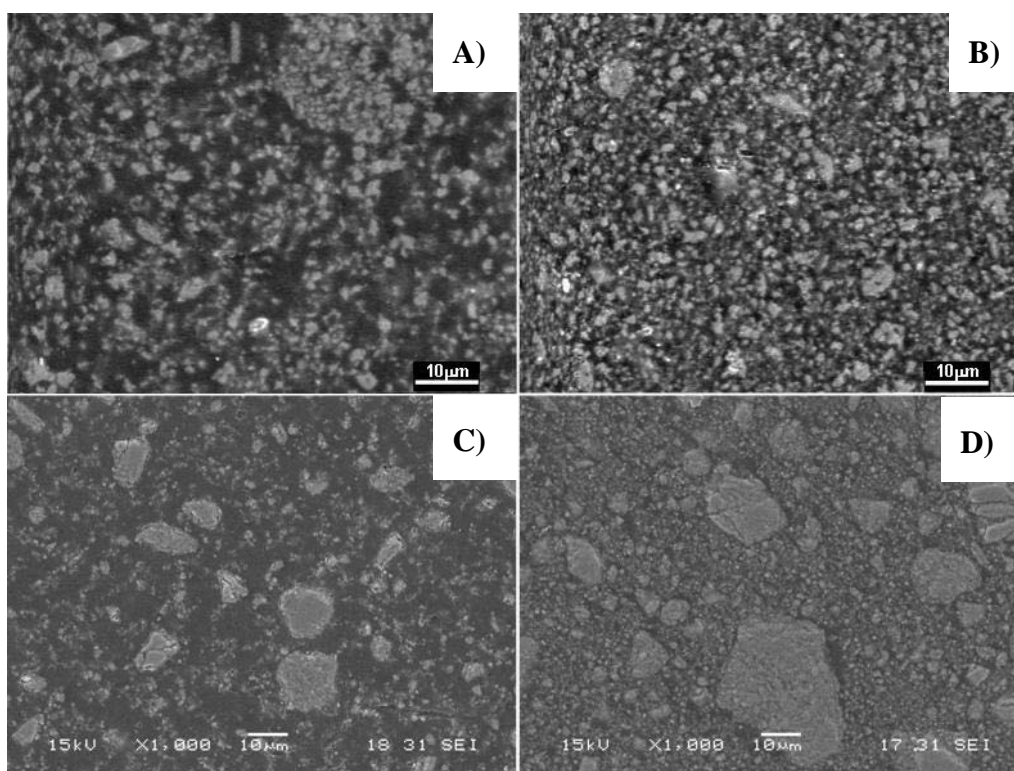


Figura 1: Micrografía de compuestos con 10 y 40% vol de BaTiO_3 (A y B); 10 y 40% vol de Fe_3O_4 (C y D). Barra 10µm.

En la Figura 2 se aprecian, para los sistemas bifásicos, los valores de permitividad real e imaginaria en función de la frecuencia a 30°C para ambas clases de relleno. La permitividad real registra, para concentraciones inferiores al 40%vol relleno, valores del mismo orden en ambos compuestos aunque los sistemas con Fe_3O_4 /epoxi presentan constantes dieléctricas un poco más elevadas. Estos materiales también reportan un efecto más marcado con la frecuencia debido a la combinación de procesos de relajación tipo Debye [13-14] y la conductividad del óxido. Por otra parte, a concentraciones superiores al 40% de Fe_3O_4 los sistemas reportan valores de permitividad muy elevados y una marcada influencia de la frecuencia que puede atribuirse a efectos de percolación de las partículas.

En lo que respecta al comportamiento de las pérdidas, los compuestos bifásicos conformados con Fe_3O_4 exhiben valores más elevados que los registrados en compuestos BaTiO_3 /epoxi. Por encima del 30% de Fe_3O_4 las pérdidas alcanzan valores muy altos (>20000 ϵ_0 a 2500Hz), debido a los efectos de percolación de las partículas semiconductoras de Fe_3O_4 .

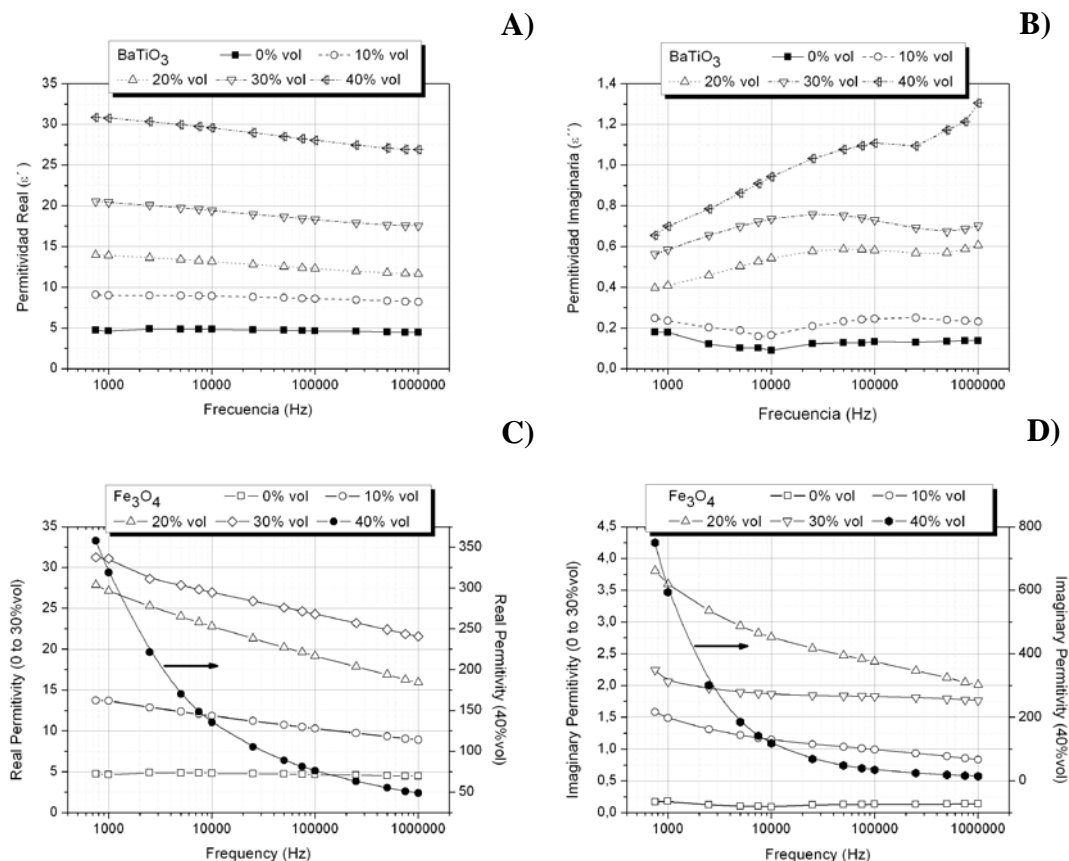


Figura 2: Permittividad real (A, C) e Imaginaria (B y D) en función de la frecuencia para compuestos 10 a 40% vol de BaTiO₃ (A y B) y 10 a 40% vol de Fe₃O₄ (C y D) a 30°C.

En la Tabla 2 se presentan los valores de saturación (Ms) y coercitividad (Hc) magnética de los compuestos Fe₃O₄/epoxi. Los valores teóricos de Ms fueron calculados a partir del Ms del polvo de Fe₃O₄ y la fracción en peso de este óxido en cada compuesto. Se puede observar un excelente ajuste entre los valores de Ms calculados y medidos.

Tabla 2: Propiedades magnéticas estáticas de compuestos y polvo de Fe₃O₄.

Fe ₃ O ₄ (vol%)	Fe ₃ O ₄ (%p/p)	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Ms Teórico (emu/g)
11,4	34,0	20,4	180	19,4
20,1	53,6	30,6	195	30,5
30,1	66,5	37,5	185	37,9
40,5	75,5	42,3	170	43,0
100	100	57,0	170	-

3.2 Compuestos trifásicos BaTiO₃/Fe₃O₄/epoxi

A partir de los resultados obtenidos en el punto anterior se conformaron compuestos Fe₃O₄/BaTiO₃/epoxi con alto contenido de Fe₃O₄ (30 y 40% vol) y menor cantidad de BaTiO₃ (10 y 20% vol). En la Figura 3 se aprecian las micrografías electrónicas de barrido de estos sistemas con 30 y 40% vol de Fe₃O₄ y 10 y 20% vol de BaTiO₃.

En la figura se observan que para altas concentraciones de carga inorgánica sólo quedan áreas muy pequeñas de material sin relleno. En ambos casos, la distribución de partículas no es homogénea, con presencia de aglomeraciones aisladas, lo que puede contribuir al aumento de las pérdidas dieléctricas.

Finalmente, las partículas de Fe_3O_4 de mayor tamaño se pueden diferenciar fácilmente de las de BaTiO_3 , mientras que las más chicas no pueden ser distinguidas en la escala analizada.

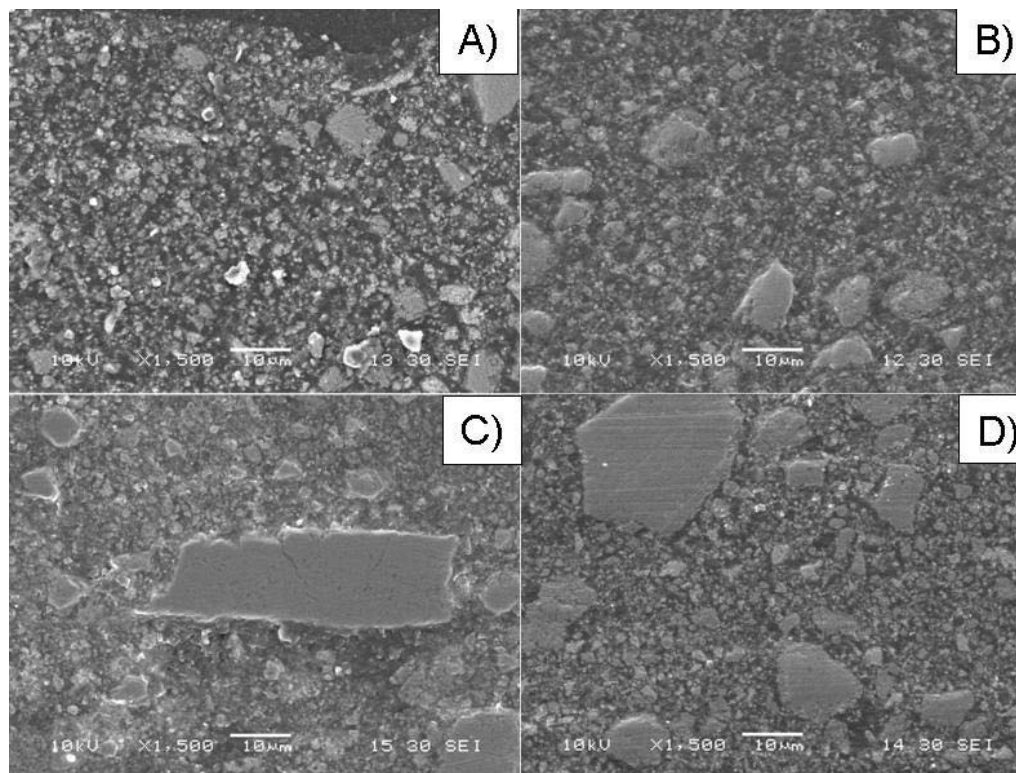


Figura 3: Microscopía electrónica de barrido de compuestos con 30% vol de Fe_3O_4 y 10 y 20% vol de BaTiO_3 (A y B); 40% vol de Fe_3O_4 y 10 y 20% vol de BaTiO_3 (C y D).

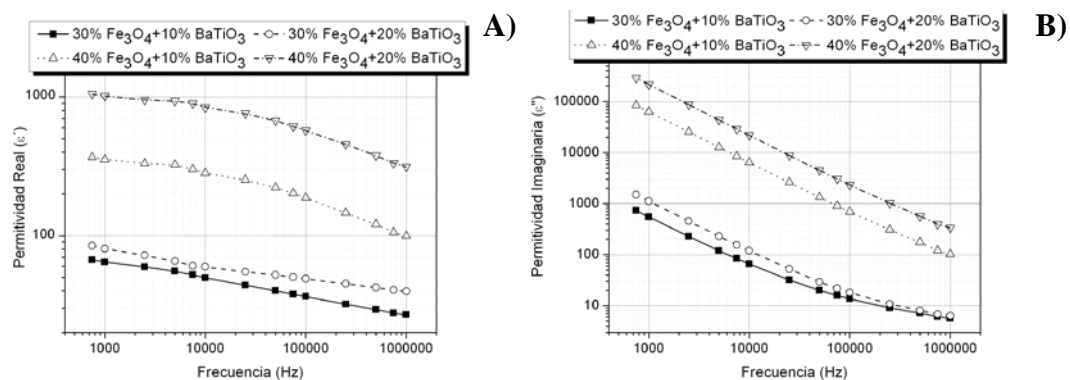


Figura 4: Permitividad real (A) e Imaginaria (B) de compuestos con distintos contenidos de Fe_3O_4 y BaTiO_3 a 30°C .

En la Figura 4 se presentan los valores de permitividad real e imaginaria de los sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{epoxi}$ en función de la frecuencia y concentración de cargas. Se observa que los compuestos con mayor concentración de Fe_3O_4 registraron valores más altos de permitividad y pérdidas dieléctricas. La presencia de ambos materiales (Fe_3O_4 y BaTiO_3) en el compuesto permite obtener valores de permitividad de casi el doble de los compuestos bifásicos. A 30% vol de Fe_3O_4 es prácticamente despreciable la influencia del porcentaje de BaTiO_3 en ambas curvas de permitividad. Sin embargo, para 40% vol del Fe_3O_4 la influencia del BaTiO_3 sobre la permitividad real es más notoria, probablemente por la mayor la interacción y contacto entre las partículas de BaTiO_3 y Fe_3O_4 . En general los valores de permitividad imaginaria son hasta dos órdenes de magnitud superiores a los de la permitividad real, lo que sugiere que en estos sistemas el Fe_3O_4 se encuentra por encima del límite de percolación y al aumentar el contenido de esta fase semi-conductora aumenta rápidamente la conductividad y en consecuencia las pérdidas [6, 12].

En lo que respecta al comportamiento con la frecuencia, se puede observar que tanto la permitividad real e imaginaria decrecen con la frecuencia, lo que puede atribuirse a procesos de relajación tipo Debye [6, 13]. Por otra parte, los altos valores de pérdidas a bajas frecuencias pueden atribuirse a efectos de relajación iónica o conductividad dc.

Finalmente, debido a las altas pérdidas dieléctricas de los compuestos conformados con Fe_3O_4 y BaTiO_3 no se realizaron mediciones magnéticas. No obstante, a partir de los resultados observados para compuestos bifásicos se puede suponer que los valores de saturación magnética siguen una relación lineal con la fracción en peso de Fe_3O_4 .

4 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

Mediante microscopía electrónica de barrido se determinó que todos los compuestos, sin importar la ruta de procesamiento, presentan una aceptable distribución de partículas en la matriz epoxi con pequeñas aglomeraciones.

Los valores de saturación magnética de los compuestos epoxi/ Fe_3O_4 varían linealmente con el porcentaje en peso de relleno. Por lo tanto, conociendo la concentración de Fe_3O_4 se pueden inferir los valores de saturación magnética del material compuesto.

Las propiedades dieléctricas de los compuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{epoxi}$, para las concentraciones analizadas, fueron influenciadas por la frecuencia, el contenido y tipo de relleno. El BaTiO_3 tuvo mayor influencia sobre los valores de permitividad a concentraciones de Fe_3O_4 de 40% vol.

La incorporación de partículas de BaTiO_3 no logró reducir las pérdidas dieléctricas debido a los efectos del Fe_3O_4 . Los compuestos con alto contenido de Fe_3O_4 presentaron muy altas pérdidas dieléctricas posiblemente debido a efectos de percolación entre las partículas de Fe_3O_4 . Los valores fueron incluso superiores a los correspondientes al sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{epoxi}$ sin BaTiO_3 .

5 AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP) y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT).

6 REFERENCIAS

- [1] WINDLASS, H., MARKONDEYA RAJ, P., BALARAMAN, D., BHATTACHARYA, S., TUMMALA, R., "Polymer-ceramic nanocomposite capacitors for system-on-package (SOP) applications", *Part B: Advanced Packaging, IEEE Transactions*, v. 26, pp. 10-16, 2003.
- [2] SHROUT, T.R., HACKENBERGER, W., JANG, S.J., ZHANG, Q.M., RANDALL, C.A., "Novel dielectric Materials", *IMAPS 3rd Advanced Technology Workshop on Integral Passives Technology*, Pennsylvania, 1998.
- [3] THONGVIGITMANEE T., MAY G.S., "Modeling and optimization of integral capacitor fabrication using neural networks", *Twenty Sixth IEEE/CPMT International Electronics Manufacturing Technology*, pp. 47-54, 2000.
- [4] HU, T., JUUTI, J., JANTUNEN, H., VILKMAN, T., "Dielectric properties of BST/polymer composite", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, pp. 3997-4001, 2007.
- [5] SANGYONG LEE, JIN-GUL HYUN, HYUNJEONG PARK, JOUNGHO KIM, KYUNG-WOOK PAIK, "Frequency Behavior of Embedded Epoxy/ SrTiO_3 Composite Capacitor Materials", *IEEE Electronic Components and Technology Conference*, pp. 1222-1227, 2005.
- [6] RAMAJO, L., REBOREDO, M.M., CASTRO, M., "Influencia del Método de Procesamiento en las Propiedades Dieléctricas de Compuestos Epoxi- BaTiO_3 ", *Revista Matéria*, v. 10, n. 4, pp. 556-563, 2005.

- [7] JACKSON, M., PECHT, M., BOK LEE, S., SANDBORN, P., “Integral, Embedded, and Buried Passive Technologies”, *www.calce.umd.edu*, 2004.
- [8] RAMAJO, L., REBOREDO, M.M., CASTRO, M., “Characterisation of epoxy/BaTiO₃ composite processed by dipping for integral capacitor films (ICF)”, *Journal of Materials Science*, v. 42, pp. 3685–3691, 2007.
- [9] DANG Z.-M., FAN L.-Z., SHEN Y., NAN C.-W., “Dielectric behavior of novel three-phase MWNTs/BaTiO₃/PVDF composites”, *Materials Science and Engineering B*, v. 103, pp. 140-144, 2003.
- [10] SHRI PRAKASH, B., VARMA, K.B.R., “Dielectric behavior of CCTO/epoxy and Al-CCTO/epoxy composites”, *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 17, pp. 2363-2368, 2007.
- [11] RAMAJO, L., REBOREDO, M.M., CASTRO, M., “Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy with BaTiO₃ particles”, *Composites Part A*, v. 36, pp. 1267-1274, 2005.
- [12] RAMAJO, L.A., CRISTÓBAL, A.A., BOTTA, P.M., PORTO LÓPEZ, J.M., REBOREDO, M.M., CASTRO, M.S., “Dielectric and magnetic response of Fe₃O₄/epoxy composites”, *Composites Part A*, v. 40, n. 4, pp. 388-393, 2009.
- [13] TSANGARIS, G., PSARRAS, G., “The dielectric response of a polymeric three-component composite”, *Journal of Materials Science*, v. 34, n. 9, pp. 2151-2157, 1999.
- [14] CHANMAL, C.V., JOG, J.P., “Dielectric relaxations in PVDF/BaTiO₃ nanocomposites”, *Express Polymer Letters*, v. 2 pp. 294–301, 2008.