

Mediante las investigaciones realizadas en las minas en estudio hemos observado que, la resistencia de la roca disminuye con el transcurso del tiempo. El valor límite de resistencia de la roca en el contorno de la excavación disminuye de un 20 a un 40 %. Este factor se tiene en cuenta en el cálculo, con el uso del coeficiente de estoicidad (K3), el cual oscila (en las condiciones estudiadas) entre 0,6 y 0,8. La disminución de la resistencia de la roca tiene también lugar cuando ellas se saturan con agua, esto puede ocurrir cuando las excavaciones sean usadas como depósitos de agua. De ser necesario tener en cuenta este aspecto, él se introduce en los cálculos a través del coeficiente K4 cuyo valor según datos experimentales obtenidos oscila entre 0,8 - 0,85.

De tal forma el coeficiente K se puede ver como el producto de una serie de coeficientes, cada uno de los cuales tiene en cuenta un factor que influye sobre la resistencia de la roca.

$$K = K1 \cdot K2 \cdot K3 \cdot K4 \quad (5)$$

Es necesario señalar que los coeficientes K1 y K2 para la determinación de la resistencia de la roca han sido tenidos en cuenta por gran número de investigadores. Con respecto al uso de los coeficientes K3 y K4 no se conoce ningún trabajo.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se propone una metodología para evaluar la estabilidad de las excavaciones sin fortificar. Esta metodología se basa en la comparación de las tensiones actuantes en el contorno de la excavación y la resistencia de la roca, teniendo en cuenta una serie de factores obtenidos en forma experimental.

El cálculo de la estabilidad de las excavaciones sin fortificar con el uso de esta metodología arrojó que alrededor del 70 % de las excavaciones estudiadas se pueden explotar sin necesidad de usar fortificación portadora. Este resultado se corresponde plenamente con los obtenidos mediante la observación visual.

REFERENCIAS

1. BAKLASHOV, I. V., y A. KARTOZIA: Mecánica de las obras subterráneas y construcción de la fortificación. Moscú, Nedra, 1984.
2. BARON, L. I. y OTROS: Determinación de las propiedades de las rocas. Moscú, Ed. Técnica, 1962.
3. BULICHEV, N. S.: Mecánica de las obras subterráneas. Moscú, Nedra, 1982.
4. BOKY, B. V. y OTROS: Tecnología, mecanización y organización del laboreo de excavaciones. Moscú, Nedra, 1983.
5. IZAKSON, V. Y.: "Evaluación de la estabilidad de rocas denudadas durante la construcción de obras subterráneas", en Estabilidad y fortificación de excavaciones mineras. No. 5, 1976.
6. KATSAUROV, I. N.: Presión minera. Moscú, Editorial Ciencia, 1972.
7. TSINBAREVICH, P. M.: Fortificación de minas. Moscú, Editorial Técnica del Carbón, 1951.

CDU: 669, 173 : 543.226

REACTIVIDAD DE OXIDO DE HIERRO (III)
A TRAVES DE ANALISIS TERMICO DE EMANACION
Y ANALISIS
TERMICO DIFERENCIAL

Lic. Nelson Alvarez A., Universidad de La Habana; C.Dr. Tesker Aleksandr Marksovich, Universidad Estatal de Moscú

RESUMEN

Se utiliza el análisis térmico de emanación (A.T.E.) y el análisis térmico diferencial (A.T.D.) para evaluar la reactividad del Fe_2O_3 obtenido por el Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica (I.M.R.E.) y del obtenido por la marca REACHIM, como posibles materias primas para la producción de ferritas. Como resultado de las mediciones del poder de emanación de ambos óxidos y las diferencias observadas en los emanogramas y termogramas correspondientes se llegan a conclusiones sobre la mayor reactividad del óxido obtenido por el I.M.R.E.

ABSTRACT

Differential Thermal Analysis (D.T.A.) and Emanation Thermal Analysis (E.T.A.) were used to evaluate the reactivity of iron (III) oxide obtained by the Institute of Materials and Reagents for Electronics (I.M.R.E.) and the labelled reachim as possible raw materials for the production of ferrites. As a results of the determination of the emanation power of both oxides and the differences observed in the correspondent thermograms and emanograms it was concluded that the most reactive oxide was the one obtained in the I.M.R.E.

En la tecnología de producción de ferritas, la calidad de los materiales de partida que se emplean en su síntesis, determinan en gran medida las propiedades electromagnéticas de las mismas.

El grado de utilidad de un óxido para la producción de ferritas viene dado, por su pureza, dispersión, características estructurales y relacionadas con estas por su actividad. El objetivo de este trabajo, es estimar la reactividad del óxido de hierro (III) obtenido por el Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica Fe_3O_4 y del óxido de hierro (III)³ de marca REACHIM (p.a.) Fe_2O_3 empleando las técnicas del análisis térmico de emanación y del análisis térmico diferencial.

DESARROLLO

Parte experimental

El análisis térmico de emanación es un método que permite estudiar el estado sólido y los cambios que en él ocurren. Se basa, en la medición de la velocidad con que se emite un gas inerte radioactivo que previamente ha sido introducido en la sustancia, cuando el sistema se somete a un programa de elevación de la temperatura.

El equipo utilizado en las mediciones fue construido por la Cátedra de Radioquímica Tecnológica de la Universidad Estatal de Moscú. Una descripción detallada del equipo utilizado se muestra en la figura 1.

Las mediciones se realizaron empleando 100 mg de muestra marcada previamente con ^{238}Th . La temperatura del horno se elevó hasta 1 100 °C y la velocidad de calentamiento dependió del experimento realizado. Una corriente de aire que pasa a través de la muestra calentada conduce el gas inerte radioactivo hasta la cámara de centelleo y después al

fluómetro como se muestra en la figura 1. La velocidad con que se emite el gas radioactivo y la elevación de la temperatura se registran automáticamente.

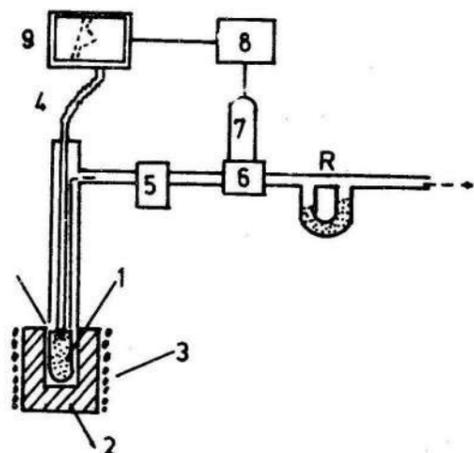
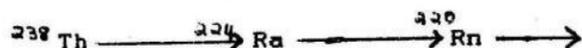


Figura 1 Equipo utilizado en las mediciones del análisis térmico de emanación:

1. Muestra activada; 2. Bloque termográfico; 3. Horno eléctrico; 4. Termopares; 5. Gas seco; 6. Cámara de centelleo; 7. Fotomultiplicador; 8. Medidor de la velocidad de los impulsos; 9. Registrador; R. Fluómetro.

El ^{238}Th se introdujo en las muestras de óxido de hierro (III) por la técnica de coprecipitación obteniéndose el Rn producto de 220 la desintegración radioactiva del ^{238}Th según:



Las muestras se mantuvieron en reposo durante un mes, para garantizar que se alcanzara el equilibrio radioactivo.

El primero y segundo experimento se realizaron a una velocidad de

calentamiento de 8-8,5 °C/min y el tercer experimento se realizó con una velocidad de calentamiento de 15-16 °C/min. Se realizó además, un experimento a una velocidad de calentamiento de 6-7 °C/min con una muestra que previamente había recibido un tratamiento térmico a 1 000 °C durante 2 h.

El análisis térmico diferencial fue realizado en el Derivatógrafo QD-102 "MOM", basado en el sistema de trabajo Paulik-Paulik [1].

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Velocidad de calentamiento 10 °C/min.

Temperatura máxima de calentamiento 1 000 °C.

Sensibilidad

A.T.D.	D.T.G.	T.G.
1/1,5	1/10	20

Producto de un estudio realizado por Flgg y Zimens [2] sobre la relación que existe entre la velocidad de emanación y la temperatura ha quedado demostrado, que si durante el calentamiento no ocurre ninguna transformación química o estructural en la sustancia, la dependencia que existe entre la velocidad de emanación y la temperatura es de tipo exponencial. Si durante el calentamiento ocurren algunos de

los cambios antes mencionados, esta dependencia se altera y aparecen los picos. Además, de los estudios energéticos realizados por Balek [3], la energía con que se emite el Rn cuando se eleva la temperatura se puede agrupar en tres partes:

- a. Una parte residual (E_r) debido a la energía que gana el Rn durante su formación producto de la desintegración radioactiva del Ra.
- b. Una parte de difusión (E_p) debido a la difusión del gas en los poros intergranulares, poros abiertos, etc.

c. Una parte de difusión (E_d) debido a la magnitud de difusión del (Rn) en la matriz sólida del polvo disperso.

De aquí, que el poder total de emanación será:

$$E = E_r + E_p + E_d$$

Donde:

E_r - Depende de la temperatura.

E_p - Depende de la temperatura, de la dispersión y de la morfología de los polvos.

E_d - Depende de la temperatura y se expresa de la forma siguiente:

$$E_d = k \exp(-E_a/2 RT)$$

Donde, E_a es la energía de activación del proceso de difusión del Rn en la matriz del sólido. Matzke [4] ha demostrado que la parte E_d de la emisión del gas comienza a una temperatura del orden del 40 al 50 % de la temperatura de fusión de la sustancia, lo cual ha sido probado para una gran variedad de cristales iónicos con diferentes estructuras cristalinas.

Teniendo en cuenta lo anterior, para las curvas de emanación obtenidas en la investigación (figura 2 y 3) las etapas de salida del gas durante el incremento lineal de la temperatura, se agruparon de acuerdo con las temperaturas de (0,4-0,5) T.f., a la cual comienza la auto-difusión de la matriz de los átomos y la difusión del Rn.

Para el caso del Fe_2O_3 cuya T.f. es de 1 823 °K, su rango de temperatura correspondiente a (0,4-0,5) T.f. es de 456-639 °C.

Del análisis de las curvas de A.T.D. (figura 4 y 5) podemos observar, que aunque las mismas no son complejas, reflejan diferencias entre el $Fe_3O_4(I)$ y el $Fe_3O_4(R)$. En el caso del primero aparece un efecto exotérmico como un máximo aproximado a los 150 °C y que termina a los 360 °C, al cual está asociado un pico en su curva de emanación (figura 3). Este efecto aparece más definido en el emanograma, cuando la velocidad de calentamiento es menor. Con este efecto exotérmico no está asociado ningún escalón definido en la curva T.G., por lo que lo podemos asociar con cambios estructurales que están ocurriendo en el $Fe_3O_4(I)$.

De acuerdo con investigaciones previas realizadas con la técnica de difracción de rayos x, estos cambios estructurales se pueden atribuir a una transformación del $\gamma - Fe_3O_4$ en $\alpha - Fe_3O_4$. Este efecto exotérmico no aparece en el caso del termograma del $Fe_2O_3(R)$, donde sólo se observa un pequeño efecto endotérmico con un máximo alrededor de los 100 °C asociado con la pérdida de agua, no observándose tampoco ningún pico en el emanograma correspondiente (figura 3). El pequeño efecto endotérmico que aparece en ambos termogramas alrededor de los 690 °C, está relacionado con transformaciones magnéticas que se producen en el [5].

De la observación de las curvas de emanación de ambos óxidos, podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- El poder de emanación del $Fe_2O_3(R)$ es menor que el del $Fe_3O_4(R)$.
- La parte de la curva correspondiente al entorno de temperatura desde cero hasta (0,4-0,5) T.f., Ep, es muy diferente para ambos óxidos. Mientras que el $Fe_3O_4(R)$ presenta un sólo efecto muy bien definido, con un máximo a una temperatura aproximada de 250 °C, el $Fe_3O_4(I)$ presenta una curva mucho más compleja con varios picos definidos.

- La parte correspondiente a las temperaturas superiores a (0,4-0,5) T.f., Ed, son similares para ambos óxidos, presentando un máximo por encima de los 1 000 °C.
- Al ser sometidos los óxidos a un tratamiento térmico previo a 1 000 °C, durante 2 h, las curvas prácticamente mantienen sus formas originales.
- A partir de la segunda corrida, la forma de las curvas para el entorno (0,4-0,5) T.f., cambian transformándose en una curva simple, similar para ambos óxidos, aunque el poder de emanación del $Fe_3O_4(I)$ sigue siendo menor.

Para poder interpretar correctamente estas observaciones debemos tener presente, que según Balek [6], el poder de emanación de los polvos se ve influido grandemente por su porosidad, por el poder de adsorción del gas inerte y por la textura y estructura en general de los mismos. Basado en lo anterior y partiendo del hecho de que el poder de emanación del $Fe_3O_4(I)$ es mucho, menor que el del $Fe_2O_3(R)$ podemos concluir que la morfología de ambos óxidos es muy diferente.

El $Fe_2O_3(R)$ presenta una mayor dispersión de los polvos, una mayor porosidad, una mayor superficie de contacto con el gas inerte y además una mayor cantidad de defectos, que dificultan en gran medida el poder de emanación. Además, las diferencias en las formas de las curvas de ambos óxidos en el entorno de temperaturas comprendidas entre cero y (0,4-0,5) Tf, las podemos atribuir a que en el caso del $Fe_3O_4(I)$ ocurren cambios estructurales que no están presentes en esa magnitud en el $Fe_3O_4(R)$, lo cual, es una prueba fehaciente de que la superficie del $Fe_3O_4(I)$ se caracteriza por una gran defectología y por tanto es un óxido muy activo.

El pico que se obtiene en la zona de temperaturas superior a los

(0,4-0,5) Tf, en la zona de temperatura algo superior a los 1 000 °C, está relacionado con efectos de reordenamiento en el retículo cristalino, debido a los tratamientos térmicos.

Otra información que nos ofrecen las curvas del A.T.E. es que, el $Fe_3O_4(I)$ mantiene esa estructura

de defecto aun después de haber sido sometido a un tratamiento térmico previo, lo cual es una información muy importante, para cualquier óxido que quiera ser utilizado como materia prima para la producción de ferritas, debido a que generalmente las temperaturas de síntesis de las mismas son elevadas.

CONCLUSIONES

Como resultado de las investigaciones realizadas empleando las técnicas del A.T.E. y del A.T.D. podemos concluir que:

- El $Fe_3O_4(I)$ posee una estructura que se caracteriza por una gran defectología, o sea, es un óxido muy activo.

- La estructura de defecto es estable hasta altas temperaturas.
- La actividad del $Fe_3O_4(I)$ es superior a la del $Fe_3O_4(R)$.

REFERENCIAS

- BALEK, V.: "Initial sintering stage of powder investigated by emanation thermal analysis. *J. of Materials Sci.* Vol. 17, p. 1269-1278, 1982.
- BALEK, V.: "A review emanation thermal analysis". *Thermoch. Acta.* Vol. 22, p. 1-156, 1978.
- FLUGGE, y E. ZIMENS: "Die timmung von korngruben and von diffusionskonstanten aus dem emanievoermogem". *Z. Phys Chem.*, B-42, 17 a, 1939.
- LEVIN, B. E. y D. TRETIAKOV: "Fisiko-Jimicheskie osnovi paluchenia, svoistva y premenenie ferritar". Metallurgia, Moscú, 1979.
- MATZKE, H.: "Inert gas diffusion and radiation damage in ionic crystals and sinters following ion bombardment". *Can. J. Phys.* Vol. 46, p. 621-634, 1968.
- PAULIK, F. y J. PAULIK: "Derivatography. A complex method in thermal analysis". *Talanta Rev.*, Vol. 13, No. 10, p. 1405-1430, 1966.

Velocidad de conteo antes de la emanación min/100 °C

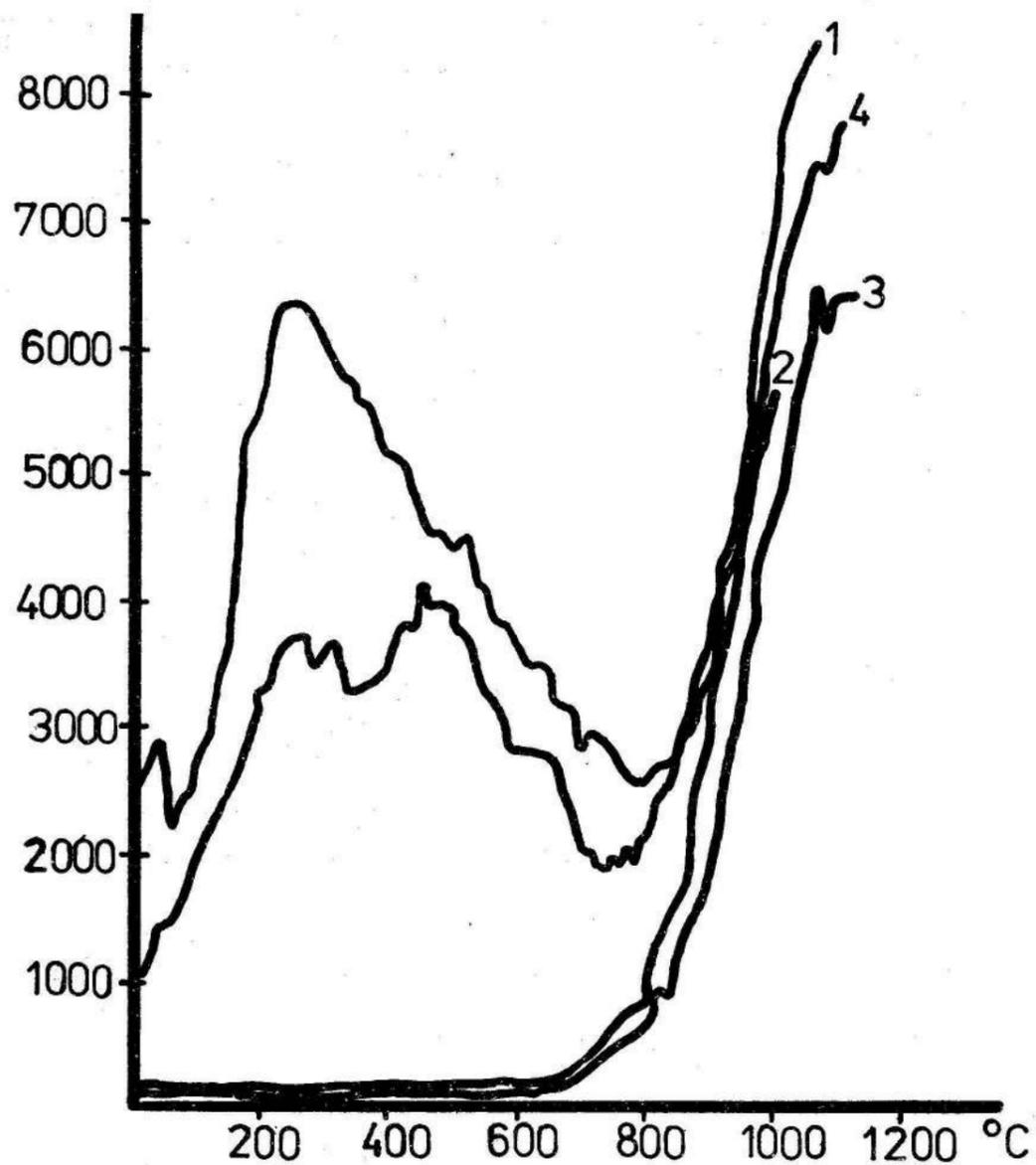


Figura 2 Resultados del análisis térmico de emanación (A.T.E.) del Fe_2O_3 (R) a diferentes velocidades de calentamiento

1. Primer experimento (8-8,5 °/min)
2. Segundo experimento (8-8,5 °/min)
3. Tercer experimento (15-16 °/min)
4. Muestra que recibió un tratamiento térmico previo a 1 000 °C durante 2 h (6-7,9 °/min)

Velocidad de conteo de la emanación min/100 °C

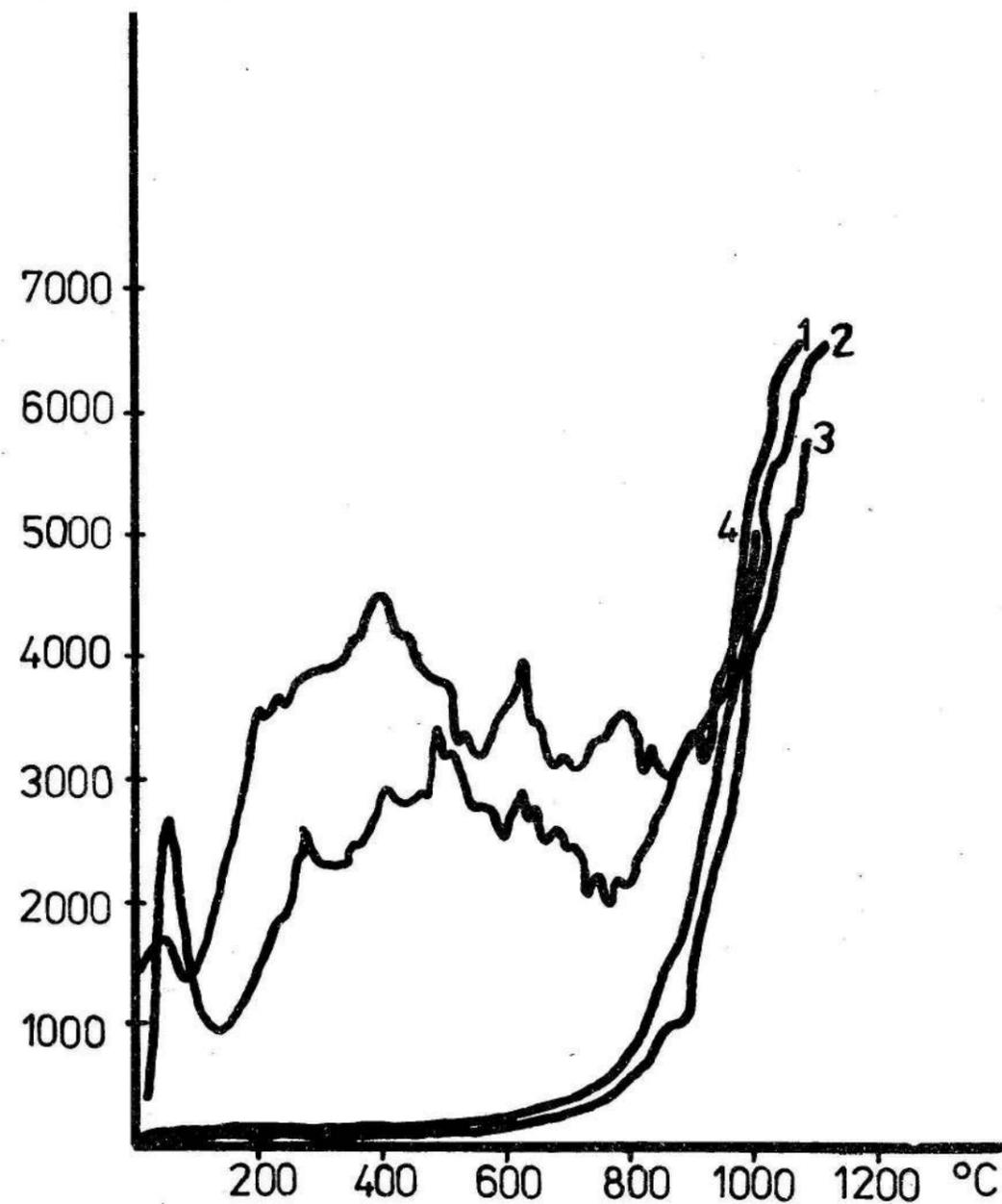


Figura 3 Resultados del análisis térmico de emanación (A.T.E.) del Fe_2O_3 (I) a diferentes velocidades de calentamiento

1. Primer experimento (8-8,5 °/min)
2. Segundo experimento (8-8,5 °/min)
3. Tercer experimento (15-16 °/min)
4. Muestra que recibió un tratamiento térmico previo a 1 000 °C durante 2 h (6-7 °/min)

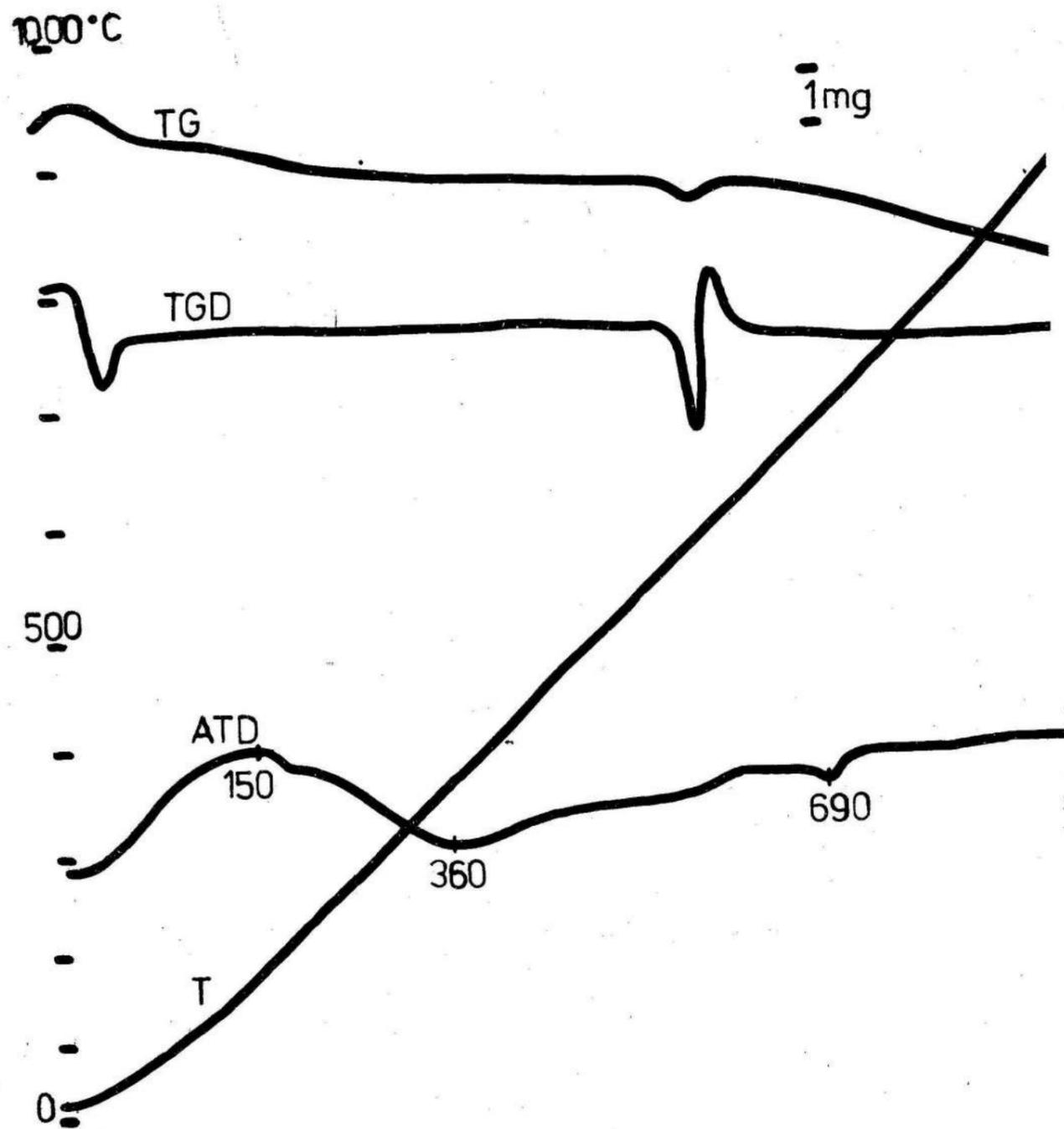


Figura 4 Registro del análisis térmico diferencial (A.T.D.) para el $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{r})$ para una velocidad de calentamiento de $1000^\circ\text{C}/\text{min}$

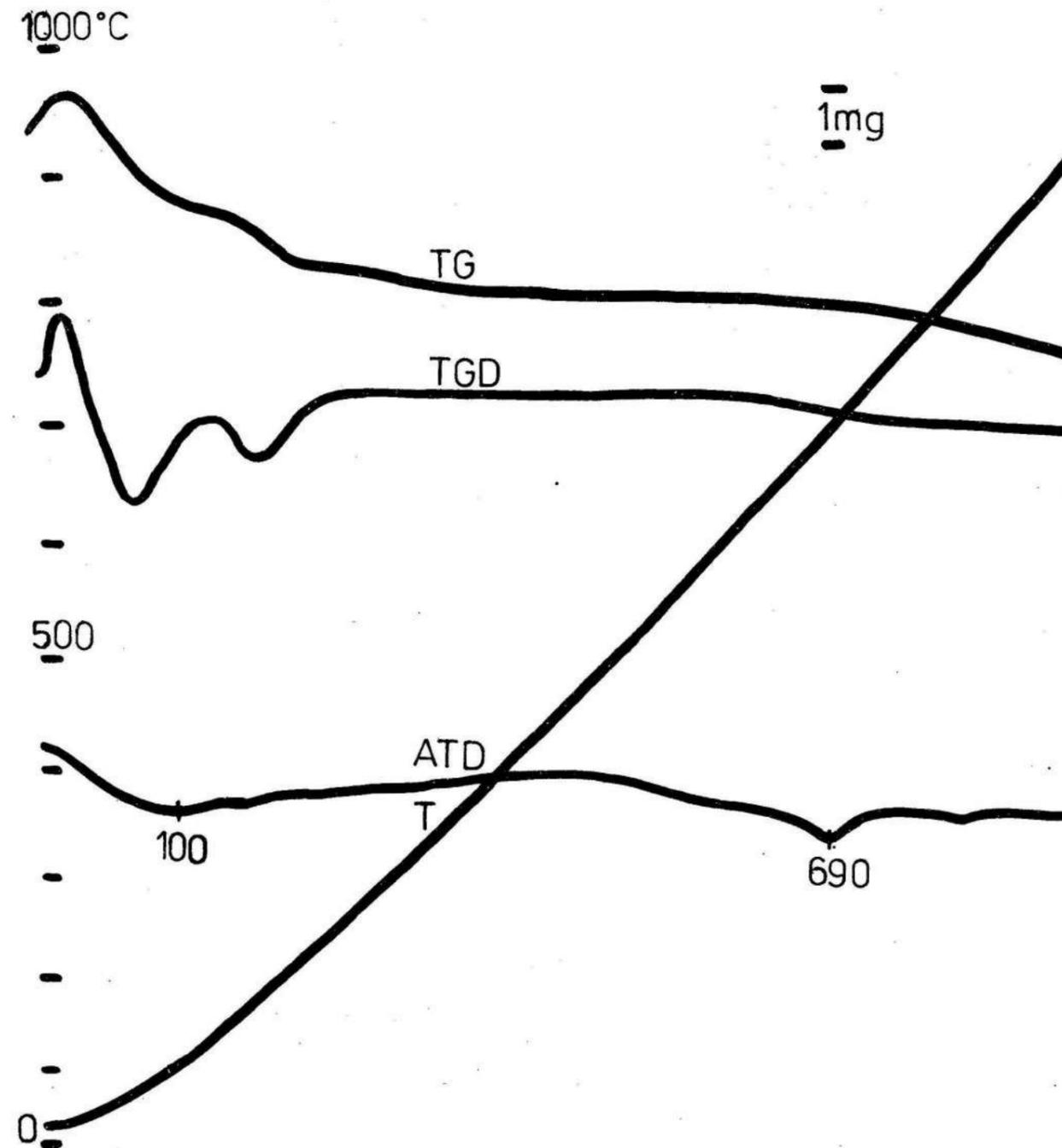


Figura 5 Registro del análisis térmico diferencial (A.T.D.) para el $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{R})$ para una velocidad de calentamiento de $1000^\circ\text{C}/\text{min}$