



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 309 366**

(51) Int. Cl.:
C06B 27/00 (2006.01)
C06B 45/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03774435 .6**
(96) Fecha de presentación : **28.11.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1569879**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

(54) Título: **Método para mejorar la velocidad de quemado y la inflamabilidad de partículas de combustible de aluminio y combustible de aluminio así modificado.**

(30) Prioridad: **28.11.2002 SE 0203520**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

(73) Titular/es:
TOTALFÖRSVARETS FORSKNINGINSTITUT
Forsvarets Materielverk Patentenheten
115 88 Stockholm, SE

(72) Inventor/es: **Hahma, Arno**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 309 366 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 309 366 T3

DESCRIPCIÓN

Método para mejorar la velocidad de quemado y la inflamabilidad de partículas de combustible de aluminio y combustible de aluminio así modificado.

La invención se refiere a un método para mejorar la velocidad de quemado y la inflamabilidad de partículas de combustible de aluminio y también a un combustible de aluminio modificado de ese modo para usar en composiciones propulsoras y explosivas y cargas pirotécnicas.

El combustible de aluminio en partículas, por ejemplo, en forma de polvo, copos o fibras, se usa, entre otros, en propulsiones de cohetes para conseguir un alto impulso específico y en composiciones explosivas para aumentar la capacidad de la carga. Una desventaja del combustible de aluminio es que requiere una temperatura de inflamación muy alta. Un primer requisito para la combustión es que el agente oxidante, es decir, los gases oxidantes, puedan ponerse en contacto con el combustible. El aluminio tiene de forma natural una capa protectora de óxido sobre su superficie. Es esta capa de óxido la que permite que el aluminio se mezcle con los oxidantes y explosivos en las composiciones propulsoras y explosivas sin que se produzca ningún riesgo elevado, ya que el elemento en sí mismo es altamente reactivo. Sin embargo, la capa de óxido es un gran obstáculo para la combustión ya que evita que el agente oxidante se ponga en contacto con el combustible. La superficie de la partícula de aluminio se debe calentar usualmente hasta que se evapora la capa de óxido, lo que requiere una temperatura superior a 2000°C. Dicha alta temperatura debe ser mantenida también durante todo el proceso de combustión ya que, de otro modo, la formación de una nueva capa de óxido apaga la partícula de aluminio. La alta temperatura se debe proporcionar inicialmente mediante la combustión de otros materiales energéticos en la composición, lo que limita la posible elección de estos materiales. También, una pequeña reducción de la temperatura de inflamación da lugar a una gran diferencia en la inflamabilidad del combustible de aluminio. Si se puede disminuir la temperatura límite sólo algunos cientos de grados, significa que un número mucho mayor de materiales energéticos pueden inflamar el combustible de aluminio de forma efectiva.

Se conoce previamente el mezclar fluoruros, casi todos los fluoruros de metales alcalinos, en composiciones propulsoras que contienen combustible metálico para mejorar las propiedades de combustión de la composición. Sin embargo, se han requerido adiciones muy grandes para conseguir este efecto. Puesto que los fluoruros metálicos propiamente no son materiales energéticos, adiciones grandes de fluoruro dan lugar a una reducción en el rendimiento de la composición.

El documento US 4.017.342 describe un método para mejorar las propiedades de combustión de polvo de aluminio tratando dicho polvo con gas fluoruro de hidrógeno. Se dice que las moléculas del gas se difunden a través de la capa de óxido y reaccionan con el aluminio puro de debajo y, después de un tiempo de tratamiento, se origina un revestimiento de fluoruro de aluminio, el cual disminuye la temperatura de inflamación del polvo metálico y aumenta la velocidad de quemado. Sin embargo, el método presenta desventajas técnicas del procedimiento, ya que es una reacción en fase gas-sólida que implica el manejo de un gas de fluoruro de hidrógeno altamente agresivo.

El objeto de la presente invención es proporcionar una mejora adicional de la inflamabilidad y de la velocidad de quemado de un combustible de aluminio en partículas. Otro objeto es proporcionar un combustible de aluminio mejorado mediante un tratamiento sencillo de las partículas de combustible de aluminio con una solución acuosa.

Esto se consigue mediante un método y un combustible de aluminio como los definidos en las reivindicaciones.

Según la invención, el combustible de aluminio en partículas se trata con una solución acuosa de ácido fluorhídrico y un fluoruro y/o sal compleja de fluoruro de un metal alcalino y/o alcalinotérreo. La solución reacciona con la capa de óxido de la partícula y forma una capa superficial de un complejo de fluoruro sobre la partícula de combustible.

Cuando se inflama la partícula, el complejo de fluoruro se funde y se disuelve cualquier capa de óxido restante, y luego se evapora a una temperatura relativamente baja de manera que el aluminio puro se expone a la reacción con los gases oxidantes.

El procedimiento es sencillo de realizar. Las partículas de combustible de aluminio, tal como un polvo, se ponen en contacto con la solución de tratamiento, siendo el polvo atacado químicamente por el ácido fluorhídrico diluido que puede disolver el óxido de aluminio sobre la superficie de la partícula y reemplazar los átomos de oxígeno por átomos de flúor. El aluminio luego se disuelve como trifluoruro de aluminio en el ácido, pero, puesto que la solución contiene a su vez iones que reaccionan con el fluoruro de aluminio producido para formar complejo de fluoruro, se forma una capa protectora de este complejo de fluoruro sobre la superficie de las partículas de aluminio.

Preferiblemente, se usa una solución acuosa que tiene una relación molar 1:1 con respecto a la sal de metal alcalino/metal alcalinotérreo y el ácido fluorhídrico. La concentración de la solución con respecto al fluoruro puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo de 0,01 a 10 moles por litro. Las partículas de aluminio se pueden añadir a la solución de tratamiento o la solución de tratamiento se puede añadir a una suspensión de las partículas de aluminio en agua. En el último caso, se usa adecuadamente una solución de tratamiento más concentrada. La temperatura puede ser de 0 a 100°C dependiendo de la composición de la solución de tratamiento. Algunos complejos de fluoruro, tales como hexafluoroaluminato trisódico, son parcialmente solubles en agua y la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura, y por lo tanto, se ha de usar en algunos casos una temperatura de tratamiento más baja, por ejemplo de 25

a 40°C. Sin embargo, como se ilustrará mas adelante, se puede modificar la solución de tratamiento con respecto a la solubilidad del complejo de fluoruro de manera que se puedan producir también capas superficiales de complejos de fluoruro parcialmente solubles a unas temperaturas más altas. La temperatura de reacción afecta al espesor de la capa superficial, y la capa superficial usualmente será más gruesa cuanto más alta sea la temperatura de tratamiento. Una concentración más alta de la solución también da lugar a una capa más gruesa.

En el tratamiento, se produce gas hidrógeno durante un corto periodo de tiempo cuando comienza la reacción. El revestimiento se forma muy rápidamente y el proceso se detiene por sí mismo cuando se ha formado sobre la superficie de las partículas una capa protectora de complejo de fluoruro. Las partículas de combustible luego se pueden filtrar de la solución y secar. En el procedimiento, debe asegurarse de que la solución permanece ácida con el fin de evitar una reacción básica entre los iones de hidróxido y el aluminio.

Fluoruros de metales alcalinos adecuados en las soluciones de tratamiento son fluoruros de sodio, potasio, rubidio o cesio. El sodio o el potasio es particularmente preferido. Cuando el contraíón es sodio se forma una capa superficial de criolita, que es un disolvente bien conocido para el óxido de aluminio. Cuando el contraíón es potasio, el procedimiento es todavía más fácil de realizar ya que el revestimiento superficial formado, hexafluoroaluminato tripotásico, tiene menos solubilidad en la solución ácida que la criolita. La capa superficial será más densa y protegerá mejor a las partículas de combustible. El hexafluoroaluminato tripotásico se funde a una temperatura inferior a la de la criolita y causa una mayor reducción de la temperatura de inflamación del combustible de aluminio.

El fluoruro complejo en la solución de tratamiento es preferiblemente un hexafluoroaluminato, AlF_6^{3-} , o un hexafluorosilicato SiF_6^{2-} . Cuando la solución de tratamiento contiene, además de HF, solamente un fluoruro de metal alcalino, se debe disolver una cantidad relativamente grande de aluminio de las partículas de aluminio en la reacción antes de que la solución se sature y empiece a formarse el complejo de fluoruro sobre la superficie de las partículas. Si la solución de tratamiento contiene un fluoruro complejo incluso desde el principio, disminuye la necesidad de aluminio disuelto y la precipitación del complejo de fluoruro comienza más rápidamente. El hexafluorosilicato en la solución se incorpora en el complejo de fluoruro formado junto con hexafluoroaluminato formado *in situ* y añadido opcionalmente. La presencia de fluoruro complejo en la solución de tratamiento da lugar a un revestimiento más denso, lo que hace que el aluminio sea más estable, por ejemplo, frente a la humedad y el aire. La capa superficial se puede hacer también más gruesa, lo cual es particularmente importante cuando se tratan partículas de aluminio relativamente gruesas ($> 80 \mu\text{m}$). Se puede usar una temperatura de tratamiento más alta cuando está presente fluoruro complejo en la solución de tratamiento. La solubilidad de los fluoruros complejos aumenta con la temperatura y a +40°C o más, es tan alta que resulta difícil obtener un revestimiento estable si la solución contiene sólo fluoruro de hidrógeno y fluoruro de metal alcalino. En vez de esto, las partículas de aluminio sufrían una fuerte corrosión. Si la solución de tratamiento se satura antes con fluoruro complejo, este problema desaparece. Se puede elevar la temperatura de tratamiento y se pueden producir capas más gruesas de complejo de fluoruro.

Si se usan metales alcalinotérreos como contraíón del fluoruro o del fluoruro complejo en la solución de tratamiento, se obtendrá una capa superficial, la cual es mucho menos soluble que en el caso de usar un metal alcalino como contraíón. Esto se puede utilizar de muchas maneras. Por ejemplo, si se dispone de un polvo muy fino, y solo se requiere un revestimiento de complejo de fluoruro tan fino como sea posible, resulta conveniente usar un metal alcalinotérreo, tal como magnesio, calcio o estroncio, como contraíón. Se pueden añadir a la solución de tratamiento fluoruros complejos de metales alcalinotérreos, por ejemplo, hexafluoroaluminato de magnesio o hexafluorosilicato de magnesio, cuando se producen capas superficiales extremadamente delgadas. Se pueden producir capas extremadamente delgadas usando concentraciones bajas en la solución de tratamiento. La presencia de fluoruro complejo de metal alcalinotérreo hace que todo el aluminio disuelto precipite inmediatamente como complejo de fluoruro sobre las partículas a pesar de la baja concentración.

La solución de tratamiento puede contener, además de fluoruro de hidrógeno, mezclas en todas las combinaciones de dos o más de los compuestos fluoruro de metal alcalino, fluoruro de metal alcalinotérreo, fluoruro complejo de metal alcalino y fluoruro complejo de metal alcalinotérreo. Se pueden usar combinaciones diferentes para obtener una estructura de capa y espesor de capa deseadas.

La estructura de la capa se puede controlar realizando el procedimiento en varias etapas añadiéndose a la solución de tratamiento componentes que dan lugar a un complejo de fluoruro que es más difícil de disolver, a medida prosigue dicho tratamiento. El procedimiento se puede comenzar, por ejemplo, con una solución de tratamiento que contiene HF y fluoruro de metal alcalino, después de lo cual se añade fluoruro de metal alcalinotérreo y/o fluoruro complejo de metal alcalinotérreo. Se pueden añadir también iones de metales alcalinotérreos en la etapa final del procedimiento para "vaciar" la solución de fluoruro complejo disuelto, lo que origina la formación de una capa superficial más gruesa sobre las partículas de aluminio y una cantidad más pequeña de fluoruro restante en la solución residual. La sal de metal alcalinotérreo añadida no tiene que ser, en este caso, un fluoruro o un fluoruro complejo sino que puede ser una sal de metal alcalinotérreo soluble aleatoria, tal como cloruro cálcico.

Los análisis de TG realizados en oxígeno demuestran que después del tratamiento las partículas de combustible son al menos tres veces y, en algunos casos, cincuenta veces más reactivas que antes del tratamiento. El polvo de aluminio tratado de este modo se puede inflamar en aire calentándose con un quemador Bunsen, lo cual no es posible con aluminio sin tratar.

ES 2 309 366 T3

La invención se describirá a continuación a modo de ejemplo y de gráficas de TG (Termogravimetría) para las partículas combustibles de aluminio producidas según los Ejemplos y, para comparación, de gráficas de TG para polvo de aluminio sin tratar y polvo de aluminio tratado con ácido fluorhídrico solamente. Las gráficas de TG ilustran el aumento de porcentaje del peso de las partículas como una función de la temperatura cuando se calienta una muestra de partículas en atmósfera de oxígeno a una velocidad de calentamiento constante seleccionada. El aumento de peso indica cómo se ha oxidado la muestra a diferentes temperaturas. Un 188% corresponde a una oxidación completa del polvo de aluminio a Al_2O_3 . En todos los casos, la velocidad de calentamiento era de $20^\circ\text{C}/\text{min.}$; la temperatura inicial era de 100°C y la temperatura final era de 1100°C . El suministro de oxígeno era de 50 ml/min. en todos los casos.

La Figura 1 muestra una gráfica de TG para polvo de Al sin tratar;

la Figura 2 muestra una gráfica de TG para polvo de Al tratado con ácido fluorhídrico;

la Figura 3 muestra una gráfica de TG para polvo de Al con una capa superficial de hexafluoroaluminato trisódico (criolita) según la invención;

la Figura 4 muestra una gráfica de TG para polvo de Al con una capa superficial de hexafluoroaluminato tripotásico según la invención;

la Figura 5 muestra una gráfica de TG para polvo de Al con una capa superficial de hexafluoroaluminato de trirubidio según la invención;

la Figura 6 muestra una gráfica de TG para polvo de Al con una capa superficial de hexafluoroaluminato de tricesio según la invención.

Ejemplo 1

Se añadió una solución de HF y NaF en una relación molar de 1:1 a una suspensión de polvo de aluminio (Carlfors Bruk A100) en agua pura a una temperatura de 30°C . La concentración total de fluoruro en la solución era 0,5 M y la cantidad total de fluoruro añadido era el 2% de la cantidad molar del aluminio. La solución de fluoruro se añadió a la suspensión de polvo de aluminio bajo fuerte agitación. Se controló el ritmo de adición para evitar la formación excesiva de espuma debida a la generación de hidrógeno. Tan pronto como toda la solución de fluoruro se hubo añadido, se detuvo la agitación y el polvo se filtró y se secó. Se había formado una capa superficial de hexafluoroaluminato trisódico (criolita) sobre las partículas. La Figura 3, muestra la gráfica de TG para el polvo tratado de este modo. Como resulta evidente de la gráfica, la reactividad aumenta a una temperatura más baja en comparación con el polvo no tratado (Figura 1) y con el polvo tratado sólo con HF (Figura 2).

El método se repitió con suspensiones de polvo de aluminio en agua pura a temperaturas entre 0°C y 100°C . Debido a la solubilidad a una temperatura más alta del complejo de fluoruro formado, se prefirió una temperatura de tratamiento de 25°C a 40°C . La concentración total de fluoruro en la solución añadida variaba entre 0,01 y 10 M. Una concentración preferida era de 0,1 a 5 M y preferiblemente de 0,2 a 1 M. La cantidad total de fluoruro añadido variaba entre 0,01% y 10% de la cantidad molar del aluminio. Una adición preferida era de 0,1 a 5% y más preferiblemente de 0,5 a 2%.

El polvo tratado de esta manera se quemaba de 5 a 10 veces más rápidamente que el polvo sin tratar con el mismo tamaño y forma de partículas.

Ejemplo 2

Se hicieron repetidos tratamientos añadiéndose una solución de HF y KF, en una relación molar de 1:1, a suspensiones de polvo de aluminio (Carlfors Bruk A100) en agua pura a temperaturas de 10°C a 80°C . La concentración total de fluoruro en las soluciones de tratamiento variaba entre 0,1 y 5 M y la cantidad total de fluoruro añadido era de 0,1 a 5% de la cantidad molar del aluminio. La solución de fluoruro se añadió a la suspensión del polvo de aluminio con fuerte agitación, y el polvo se filtró y se secó tan pronto como se hubo añadido toda la solución de fluoruro. Se formó sobre las partículas una capa superficial de hexafluoroaluminato tripotásico. La Figura 4 muestra la gráfica de TG para el polvo así tratado, donde la cantidad total de fluoruro añadido era 2%.

El polvo tratado de esta manera se quemaba de 10 a 20 veces más rápidamente que el polvo sin tratar con el mismo tamaño y forma de partículas.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 2, pero con una solución de tratamiento que consistía en HF y LiF. La Figura 5 muestra una gráfica de TG para un polvo tratado de este modo en el que la cantidad total de fluoruro añadido era de 2%. El polvo se quemaba 10 a 20 veces más rápidamente que el polvo sin tratar con el mismo tamaño y forma de partículas.

ES 2 309 366 T3

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 2, pero con una solución de tratamiento que consistía en HF y RbF. La Figura 6 muestra una gráfica de TG para un polvo tratado de este modo en el que la cantidad total de fluoruro añadido era 2%. El polvo se quemaba 10 a 20 veces más rápidamente que el polvo sin tratar con el mismo tamaño y forma de partículas.

Ejemplo 5

Se repitió el Ejemplo 2, pero con una solución de tratamiento que consistía en HF y CsF. La Figura 7 muestra una gráfica de TG para un polvo tratado de este modo en el que la cantidad total de fluoruro añadido era 2%. El polvo se quemaba 10 a 20 veces más rápidamente que el polvo sin tratar con el mismo tamaño y forma de partículas.

Ejemplo 6

Se añadió una solución que contenía HF y KF (en una relación molar de 1:1) y H_2SiF_6 a una suspensión de polvo de aluminio (Carlfors Bruk A 100) en agua pura a una temperatura de aproximadamente 80°C. La solución de fluoruro/fluoruro complejo se añadió a la suspensión de polvo de aluminio con fuerte agitación. Tan pronto como se hubo añadido toda la solución de tratamiento, se detuvo la agitación y el polvo se filtró y se secó. Se había formado sobre las partículas un complejo de fluoruro que contenía hexafluoroaluminato y hexafluorosilicato. El procedimiento se repitió a diferentes temperaturas, entre 0°C y 100°C, de la suspensión de polvo de aluminio. Una temperatura de tratamiento más alta dio lugar a una capa superficial más gruesa. El polvo tratado de este modo se quemaba 30 a 50 veces más rápidamente que el polvo sin tratar con el mismo tamaño y forma de partículas.

Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 6, pero en lugar de añadir H_2SiF_6 , se añadió a la solución de tratamiento SiO_2 en forma de polvo fino. El dióxido de silicio reaccionó con los otros componentes en la solución de tratamiento y se formó hexafluorosilicato *in situ*. Se formó sobre las partículas un complejo de fluoruro del mismo tipo que el del Ejemplo 6.

Ejemplo 8

Se repitió el Ejemplo 2, pero se añadió una solución de CaCl_2 al final del tratamiento. Se formó una capa superficial más gruesa cuando se añadió CaCl_2 a la solución de tratamiento que en el caso en el que se usaron solamente HF y KF a la misma temperatura. El complejo de fluoruro sobre las partículas contenía hexafluoroaluminato de potasio y calcio. El polvo tratado de esa manera se quemaba 30 a 50 veces más rápidamente que el polvo sin tratar del mismo tamaño y forma de partículas. La solución residual procedente del tratamiento contenía muy poca cantidad de hexafluoroaluminato disuelto.

Ejemplo 9

Se añadió una solución que contenía HF y KF (en una relación molar 1:1), la cual había sido saturada con Na_3AlF_6 , a una suspensión de polvo de aluminio (Carlfors Bruk A100) en agua pura a una temperatura de aproximadamente 80°C. La solución de fluoruro/fluoruro complejo se añadió a la suspensión de polvo de aluminio con fuerte agitación. Tan pronto como la solución de tratamiento hubo sido añadida, se detuvo la agitación, y el polvo se filtró y se secó. El procedimiento se repitió a diferentes temperaturas entre 0°C y 100°C. Se obtuvieron capas más gruesas de hexafluoroaluminato trisódico (criolita) cuando la solución de tratamiento había sido saturada anteriormente con criolita, y se pudieron proporcionar capas más gruesas a temperaturas más altas.

El polvo tratado de esta manera se quemaba de 10 a 20 veces más rápidamente que el polvo sin tratar del mismo tamaño y forma de partículas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para mejorar inflamabilidad y la velocidad de quemado de partículas de combustible de aluminio, **caracterizado** porque las partículas de combustible de aluminio se tratan con una solución acuosa de ácido fluorhídrico y un fluoruro y/o fluoruro complejo de un metal alcalino y/o alcalinotérreo para formar una capa superficial de un complejo de fluoruro unida a las partículas de combustible de aluminio.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se añade un ión de metal alcalinotérreo a la solución acuosa en la etapa final del tratamiento.
3. Un método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el fluoruro de metal alcalino se selecciona entre fluoruro de sodio, potasio, rubidio y cesio.
- 15 4. Un método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el fluoruro complejo es un hexafluoroaluminato o hexafluorosilicato.
5. Un método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el fluoruro de metal alcalino es fluoruro sódico y el complejo de fluoruro es criolita.
- 20 6. Un método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el fluoruro de metal alcalino es fluoruro potásico y el complejo de fluoruro es hexafluoroaluminato tripotásico.
- 25 7. Partículas de combustible de aluminio para usar en composiciones propulsoras y explosivas y en cargas pirotécnicas, **caracterizadas** porque dichas partículas de combustible tienen una capa superficial de un complejo de fluoruro proporcionada por el tratamiento de las partículas de aluminio con una solución acuosa de ácido fluorhídrico y un fluoruro y/o fluoruro complejo de un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo.
- 30 8. Las partículas combustibles de aluminio según la reivindicación 7, **caracterizadas** porque el fluoruro de metal alcalino se selecciona entre fluoruro de sodio, potasio, rubidio y cesio.
9. Las partículas de combustible de aluminio según la reivindicación 7, **caracterizadas** porque el fluoruro complejo es un hexafluoroaluminato o hexafluorosilicato.
- 35 10. Las partículas de combustible de aluminio según la reivindicación 7, **caracterizadas** porque el fluoruro de metal alcalino es fluoruro sódico y el complejo de fluoruro es criolita.
- 40 11. Las partículas de combustible de aluminio según la reivindicación 7, **caracterizadas** porque el fluoruro de metal alcalino es fluoruro potásico y el complejo de fluoruro es hexafluoroaluminato tripotásico.











