**CARACTERIZAÇÕES MICROESTRUTURAIS E TÉRMICAS DA CRIOLITA OBTIDA COMO SUBPRODUTO DA FORMAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO**

**Caroline Henrique de Souza Borba1**; Marcus Vinícius Badaró de Oliveira2; Victor Teixeira da Silva Aragão2

1 Bolsista; PD&I nível 3 – EMBRAPII/SEBRAE; carolsouza.pe@gmail.com

2 Líder técnico;SENAI CIMATEC; Salvador-BA; victor.aragao@fieb.org.br

**RESUMO**

A criolita potássica é um composto inorgânico obtido como subproduto reacional de ligas de alumínio. Esse composto é comumente utilizando em indústrias de cerâmicas, como abrasivos, na agricultura como inseticidas e como fluxo de brasagem na recuperação do alumínio. Este trabalho tem como objetivo principal entender as características microestruturais e térmicas da criolita obtida como subproduto da produção de ligas de Ti-Al-B para poder adequá-la em um novo processo de conformação. A identificação das fases foi realizada utilizando difratometria de raios X. As temperaturas de fusão foram obtidas utilizando calorimetria diferencial de varredura. As principais fases identificadas foram K3AlF6 e KAlF4, sendo essa última com maiores intensidades de pico. As temperaturas de fusão obtidas estavam na faixa entre 550 e 555 °C.

**PALAVRAS-CHAVE:** Criolita; Alumínio; Caracterização.

**1. INTRODUÇÃO**

Os sais inorgânicos fluorados como o fluorotitanato de potássio (K2TF6) e o fluoroborato de potássio (KBF4) são normalmente utilizados durante o processo na obtenção de ligas Ti-Al-B. O produto das reações é a formação de ligas do tipo TiAl, TiBAl e TiAl que são utilizadas para aplicações de engenharia avançada como na indústria aeroespacial.1 Contudo, ao final da reação apenas 4% são considerados rendimento para a formação dessas ligas e 96% é a geração de um subproduto o qual é denominado criolita potássica (KAlF4).2 A criolita potássica, subproduto da fabricação de ligas de alumínio, possui aplicações diversas em outros setores industriais como na parte de abrasivos, cerâmicas, na agricultura como inseticidas e como fluxo de brasagem na recuperação de alumínio secundário.3,4

A criolita obtida a partir da reação dos sais fluorados com alumínio pode gerar algumas fases. Essas fases dependem da faixa de composição molar dos elementos no diagrama KF-AlF3.5 Outro ponto importante de se conhecer sobre a criolita potássica, é como sua estrutura e composição química pode variar de acordo com o tipo de sal que é utilizado no processo reacional. Esses dados ainda não são fornecidos pela literatura. Além disso, é de interesse avaliar se a taxa de resfriamento também exerce influência. Essa informação é importante para que seja possível adequar a criolita potássica em um novo processo de conformação que demanda altas taxas de resfriamento e como essas podem influenciar nas fases presentes. Nesse sentido, o objetivo deste estudo é conhecer as fases presentes na criolita potássica, por meio de difratometria de raios x, em função dos sais utilizados no processo reacional das ligas de Ti-Al-B e as suas propriedades térmicas.

**2. METODOLOGIA**

Para a realização das caracterizações foi obtido em torno de 100 g de cada criolita (TiAl, TiBAl e BAl), onde a coquilha foi cominuída, reduzindo seu tamanho para uma granulometria menor e depois tornando-a em forma de pó utilizando almofariz e pistilo.

As técnicas de caracterização consideradas adequadas para análise da criolita foram: difratometria por raios X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para a análise de DRX foram utilizadas a faixa de varredura entre 10 e 90° (2θ), passo de 0,02° e tempo por passo entre 0,5 e 1 min. Por fim, a calorimetria exploratória diferencial foi realizada submetendo a amostra em um intervalo de temperatura entre 30 e 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte.

**3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X obtidos para identificar as fases predominantes presentes da criolita, subprodutos das ligas de TiBAl, TiAl e BAl. Inicialmente, é possível observar que a criolita, independentemente do tipo de liga a qual foi obtida como subproduto, apresenta duas fases predominantes KAlF4 e K3AlF6. A fase principal na qual aparece picos com maiores intensidades está relacionada com a presença da fase KAlF4 conhecida como tetrafluoroaluminato de potássio ou criolita como demostrada no gráfico da Figura *1*. A outra fase presente, refere-se ao K3AlF6. Essas fases são previstas devido ao uso dos sais de KBF4 e K2TiF6 no processo reacional das ligas de alumínio em que KAlF4 e K3AlF6 são subprodutos formados da reação de redução do alumínio.1, 6

Nos difratogramas realizados nos produtos oriundos das ligas de TiAl e TiBAl, esse resultado mostra que na reação de redução do alumínio pelo fluorotitanato de potássio (K2TiF6), as fases presentes no subproduto são KAlF4 e K3AlF6, possuem razão molar de 3:1, respectivamente, justificando a presença do pico da fase KAlF4.1,6 No entanto, no difratograma da criolita de BAl não foi observada a presença da segunda fase de K3AlF6, em que a fase KAlF4 é predominante para essa criolita. Sabe-se que, a redução do alumínio pelo fluoroborato de potássio (KBF4) possui 65% do boro transferido para o metal na reação e como resultado tem-se apenas a presença da fase KAlF4 como subproduto reacional.6 Além disso, é possível inferir que existem átomos de boro presente na estrutura de criolita7, em que esse pode estar atuando no processo de cristalização.

Figura 1: Difratogramas da criolita obtidas como subprodutos da produção de ligas de TiBAl, TiAl e BAl.



A Figura 2 mostra curvas obtidas por calorimetria exploratória diferencial para a criolita obtida como subproduto das ligas de (a)TiBAl, (b) TiAl e (c) BAl. Inicialmente, é possível observar que o desvio da linha de base, mostrando o pico endotérmico bem definido, é referente à temperatura de fusão da criolita. Essas temperaturas de fusão se encontram no intervalo de 550 e 555 °C, referente à fase do tetrafluoroaluminato de potássio KAlF4. Essa faixa de temperatura de fusão está condizente com os valores observados na literatura, que normalmente estão dentro do intervalo de 540 e 600 °C.4,8,9

Diante dessas temperaturas de fusão observadas na criolita, independentemente do tipo, esse comportamento térmico é de interesse para aplicações. Um exemplo disso, é o emprego da criolita no processo Hall-Heroult, utilizado para a produção e refino de alumínio. Nesse processo, a criolita atua reduzindo o ponto de fusão de sais fundidos presentes e que dissolve o óxido de alumínio.4

Figura 2: Curvas de DSC para criolita (a) TiBAl, (b) TiAl e (c) BAl.



b)

a)



c)

**4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

 Dos resultados apresentados foi possível observar que KAlF4 foi a principal fase identificada, sendo que a fase K3AlF6 foi a segunda fase predominante nas criolitas de TiAl e TiBAl. As temperaturas de fusão obtidas se encontraram na faixa entre 550 e 555 ºC. Essa temperatura é considerada, pela literatura, adequada para esse composto atuar como fundente reduzindo a temperatura de fusão de metais como as ligas de alumínio, por exemplo. Além disso, um estudo futuro deverá ser realizado com o objetivo de entender a influência do átomo de boro na formação das criolitas de BAl e TiBAl.

**Agradecimentos**

Os autores gostariam de agradecer a AMG Brasil, FERJAN, SENAI CIMATEC, EMBRAPII e SEBRAE pelo apoio e suporte a essa pesquisa.

**5. REFERÊNCIAS**

1 LEE, Mark. **The production of aluminium grain refining master alloys**. Londres, 1989.

2SCHOONMAN, J., HUGGINS, R. **Electrical Properties of undoped and doped potassium tetrafluoaluminate**: KAlF4. *Journal of solid state chemistry*, pp. 413-422, 1976.

3WASHINGTON, D. **United states environmental protection ageny office of prevention, pesticides and toxic substances certified mail.**

4MILANI, A., TAVANGAR, R., **Effect of NOCOLOK flux dry-off temperature on mechanical Properties of brazed joint for automative aluminium-based heat exchangers.** *Engineering Research Express*, 2020.

 Poderão conter referências de internet desde que seguidas as normas da ABNT, 14ª edição. A numeração segue a ordem de aparecimento no texto.

5SAMOILO, A. **Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF-KF-ALF3 system**. *J Solid State Chem*, pp. 1-7, 2017.

6DONALDSON, J., SQUIRE, C. **The transfer of Titanium and boron to aluminium master alloys via Na2TiF6 and NaBF4**. *Journal of Materials Science*, pp. 421-426, 1978.

7WANG, Q., ZHAO, H., et al. **Production of Al-b master alloys by mixing KBF4 salt into molten aluminium**. *Transactions of Nonferrous Metas Society of China*, pp. 294-300, 2013.

8KIRIK, S., et al. **NaF-KF-AlF3 System**: Phase transition in K2NaAl3F12 ternary fluoride. *Inorg. Chem*, pp. 5960-5969, 2015.

9DOLEJS, D., BAKER, D. **Phase transitions and volumetric properties of cryolite, Na3AlF6**: Differential thermal analysis to 100 MPa. *American Mineralogist*, pp. 97-103, 2006.