

Victor Ueki Dotta

REMOÇÃO DO FÓSFORO EM SILÍCIO GRAU METALÚRGICO VIA  
REFUSÃO A VÁCUO EM FORNO DE FEIXE DE ELÉTRONS VISANDO  
A OBTENÇÃO DE MATERIAL DE GRAU SOLAR.

São Paulo

2011

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

Victor Ueki Dotta

**REMOÇÃO DO FÓSFORO EM SILÍCIO GRAU METALÚRGICO VIA  
REFUSÃO A VÁCUO EM FORNO DE FEIXE DE ELÉTRONS VISANDO  
A OBTENÇÃO DE MATERIAL DE GRAU SOLAR.**

Trabalho de Formatura apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para a obtenção do título  
de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadores:

Professor Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva

Pesquisador Dr. João Batista Ferreira Neto

Pesquisador Me. Marcelo Ferreira Moreira

**São Paulo**

**2011**

# Resumo

O presente estudo apresenta as principais características do refino de silício em escala laboratorial por refusão a vácuo em forno de feixe de elétrons. Os fenômenos de transporte são modelados tentando-se prever a eliminação de fósforo do silício durante sua refusão. O escoamento é turbulento e uma breve introdução ao campo é apresentada, junto com as propriedades do silício líquido e todas as equações que compõe o modelo  $k - \epsilon$ , utilizado. Os resultados obtidos nas simulações são comparados com ensaios feitos neste tipo de equipamento no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. Este trabalho tem o objetivo de esclarecer as vantagens e desvantagens da etapa e avaliar sua incursão numa rota mais ampla de produção de silício para aplicações solares.

# Abstract

This study presents the main features of refining silicon at the laboratory scale by vacuum remelting in a electron beam furnace. The transport phenomena are modeled trying to predict the removal of phosphorus from silicon during their remelting. The flow is turbulent and a brief introduction to the field is presented, along with the properties of liquid silicon and all the equations of the  $k$ - $\epsilon$  model used. The simulation results are compared with tests made in this type of equipment at the Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. This work aims to clarify the advantages and disadvantages of the step and evaluate its insertion into a route of producing silicon for solar applications.

# Sumário

Resumo.....	iv
Abstract .....	v
Lista de Símbolos e Siglas .....	vii
Índice de Figuras .....	x
Índice de Tabelas.....	xii
Introdução .....	1
Produção e mercado de células e silício .....	1
Processo de produção de Si grau metalúrgico.....	5
Processo Siemens e variantes .....	6
Caracterização do processamento em forno de feixe de elétrons .....	10
Teoria de destilação de metais líquidos.....	15
Efeito Marangoni.....	19
Solidificação direcional.....	21
Equações de transporte turbulento .....	23
Método dos elementos finitos.....	30
Metodologia .....	34
Condições dos ensaios .....	34
Condições para simulação.....	35
Resultados e Discussão .....	39
Simulações.....	39
Experimentos .....	51
Referências.....	62
Anexo .....	66
Propriedades do silício líquido .....	66

# Lista de Símbolos e Siglas

$\alpha$	Coefficiente de evaporação
$B$	Constante experimental do modelo $k - \epsilon$
$C_i$	Concentração do componente i [ $mol / m^3$ ]
$C_i^s$	Concentração superficial do componente i [ $mol / m^3$ ]
$C_i^M$	Concentração média do componente i [ $mol / m^3$ ]
$C_l$	Concentração no líquido
$C_s$	Concentração no sólido
$c_p$	Capacidade térmica a pressão constante [ $J / (mol K)$ ]
$C_{e1}$	Constante experimental do modelo $k - \epsilon$
$C_{e2}$	Constante experimental do modelo $k - \epsilon$
$C_\mu$	Constante experimental do modelo $k - \epsilon$
CVD	Deposição química de vapor
$\Delta x$	Variação de x
$\Delta H_T^0$	Variação de entalpia padrão a temperatura T
$\Delta G^0$	Variação Padrão da energia livre de Gibbs
$\Delta T_l$	Variação da temperatura líquidos
$D$	Coefficiente de difusividade
$\delta$	Largura da camada limite difusiva
EB ou EBF	Forno de feixe de elétrons
$E_i$	Perda de massa em relação a inicial do componente i
$\epsilon_T$	Emissividade térmica
$\epsilon$	Termo dissipação de energia cinética turbulenta
$f_b$	Vetor de forças do sistema
$G_l$	Gradiente térmica no líquido
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do elemento i
$g$	Vetor gravidade
$\gamma$	Coefficiente de razão entre capacidades térmicas
$h$	Coefficiente de transmissão de calor [ $W / (m^2 K)$ ]
$I$	Matriz identidade
$J_i$	Fluxo de massa de i em [ $mol / m^2 s$ ] normal a um plano
$k_{evap}^P$	Constante cinética de evaporação do fósforo
$k_{real}^P$	Constante cinética de remoção do fósforo.
$k_{ef}^{sl}$	Coefficiente de partição sólido líquido efetivo
$K_{ba}$	Matriz de elasticidade do sistema
$k^{sl}$	Razão entre composição do sólido e líquido

$k_t$	Energia cinética turbulenta
$\kappa_v$	Constante experimental do modelo $k - \epsilon$
$k$	Condutividade térmica [ $W/(K\ m)$ ]
$l$	Comprimento arbitrário
$\dot{m}_{Si}$	Taxa de evaporação de Silício [ $g/hora$ ]
MS	Monossilano ou silano
MEF	Método dos elementos finitos
$M_i$	Massa molar do elemento i
$\mu_t$	Viscosidade turbulenta
$m$	Razão entre variação da temperatura líquidos e composição
$\mu$	Viscosidade [ $(Pa\ s)^{-1}$ ]
$\nabla$	Operador diferencial gradiente
$\nabla_s$	Operador diferencial gradiente na superfície
$N_a$	Função de forma
$n$	Concentração de moléculas, número de mols
$P$	Pressão
$P_i^0$	Pressão de equilíbrio do componente i em condições padrões
$Pe$	Número de Peclet
$Pe_t$	Número de Peclet turbulento
$P_k$	Termo produção de energia cinética turbulenta
$Pr$	Número de Prantl
$Pr_t$	Número de Prantl turbulento
PAM	Fusão por Arco Plasma
$q_i$	Fluxo i de calor [ $W/m^2$ ]
$q_f^i$	Funções de distribuição de fluxo de calor do feixe
$q_{vap}$	Fluxo de calor devido à taxa de evaporação.
$R$	Constante dos gases
$Re$	Número de Reynolds
$R_a$	Raio do feixe em forma de anel
$R_b$	Raio do botão
$\rho_i$	Densidade de i [ $kg/m^3$ ]
$\rho_{i,mol}$	Densidade molar de i [ $mol/m^3$ ]
$S$	Área
Si GM	Silício grau metalúrgico
Si GE	Silício grau eletrônico ou policristalino
Si GS	Silício grau solar
$\sigma$	Energia Superficial [ $J/m^2$ ]
$\sigma_k$	Constante experimental do modelo $k - \epsilon$
$\sigma_\epsilon$	Constante experimental do modelo $k - \epsilon$

$T_m$	Temperatura de fusão
$\vec{\tau}$	Tensão tangencial
$T$	Temperatura
$T_{ext}$	Temperatura externa
TCS	Triclorossilano
$\tilde{u}_a$	Vetor para aproximação do campo $u(\mathbf{x})$
$\bar{u}$	Média sobre a velocidade
$u_i$	Componente i do vetor velocidade
$u$	Velocidade unidimensional
$v$	Norma da velocidade
$V$	Volume
$V_l$	Volume de líquido
VAR	Refusão a arco elétrico sob vácuo
$W_b$	Função peso
$x$	Posição unidimensional
$\mathbf{x}$	Vetor posição
$X_p$	Fração molar
$Z$	Fluxo de moléculas em determinada direção
{}	Estado gasoso
[]	Estado líquido, em solução líquida metálica
()	Estado líquido, em solução líquida escória



# Índice de Figuras

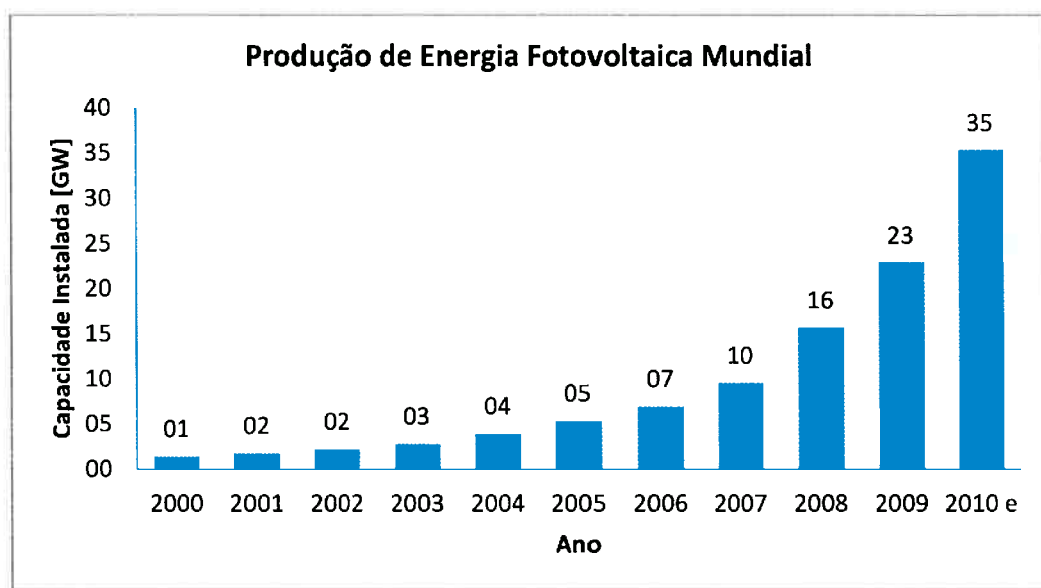
Figura 1: Representação de áreas necessárias ou utilizadas para diferentes atividades [1].	1
Figura 2: Produção anual de energia fotovoltaica no mundo [2].	2
Figura 3: Capacidade de produção de silício policristalino em 2010 [4].	3
Figura 4: Temperatura e Reações no Forno Elétrico [9].	5
Figura 5: Fluxograma da síntese de TCS[10].	8
Figura 6: Reator Simens CVD [11].	9
Figura 7: Reator do processo Ethyl Corporation.	10
Figura 8: Processos “cold hearth”, “drip melting” e “floating zone” [12].	11
Figura 9: Esquema Elétrico do Canhão [14].	12
Figura 10: Desenho do Canhão[15].	13
Figura 11: Balanço de Energia da Fusão por Elétrons [16].	14
Figura 12: Coeficientes de evaporação calculados para alguns contaminantes [21] e [22].	18
Figura 13: Modelo de Heiple’s para o efeito Marangoni na poça de soldagem, adaptado de [24].	20
Figura 14: Curva de tensão superficial em função da temperatura para o mesmo aço com adições de enxofre diferentes [25].	20
Figura 15: Resultado da adição de enxofre à direita [26].	21
Figura 16: Esquema da discretização em elementos [33].	31
Figura 17: Configuração para os ensaios [34].	34
Figura 18: Dimensões do botão para simulação [mm].	36
Figura 19: Distribuição de energia dos feixes.	37
Figura 20: Malha utilizada para as simulações com aquecimento central.	38
Figura 21: Detalhe da malha.	38
Figura 22: Perfil de Temperaturas [°C] na seção a 15 kW central.	39
Figura 23: Campo de velocidades [cm/s] 15 kW central.	40
Figura 24: Perfil de Concentração [ppm] após 6 minutos.	40
Figura 25: Perfil de concentração [ppm] após 60 minutos.	41
Figura 26: Perfil de Temperaturas [°C] na seção a 30 kW central.	42
Figura 27: Campo de velocidades [cm/s] 30 kW central.	42
Figura 28: Perfil de Concentração [ppm] 30 kW após 6 minutos.	43
Figura 29: Perfil de temperatura para 15kW externo.	44
Figura 30: Perfil de velocidades para 15kW externo.	44

Figura 31: Perfil de concentração para 15kW externo após 60 minutos.....	45
Figura 32: Perfil de Temperatura 30kW externo. ....	45
Figura 33: Perfil de Velocidades 30 kW externo. ....	46
Figura 34: Perfil de Concentração apos 5 minutos. ....	46
Figura 35: Curva de temperaturas superficiais para as condições apresentadas.....	47
Figura 36: Curvas cinéticas das simulações.....	48
Figura 37: Gradiente de temperatura na borda [K/m].....	48
Figura 38: Perfil de temperatura [°C] com $h = 180 \text{ W/m}^2\text{K}$ na interface com cadinho. ....	49
Figura 39: Coeficiente de transferência de calor para $T_b$ fixa. ....	50
Figura 40: Aspecto do botão com solidificação controlada. ....	51
Figura 41: Aspecto de lingote se solidificação controlada.....	52
Figura 42: Refino de fósforo.....	53
Figura 43: Macrografia do botão com controle de solidificação. ....	54
Figura 44: Macrografia do botão sem controle de solificação.....	54
Figura 45: Aspecto superficial do botão.....	55
Figura 46: Corte de seção padrão. ....	56
Figura 47: Concentração Total de Impurezas por corte [ppm] (erro da ordem de 20%). ....	57

# Índice de Tabelas

Tabela 1: Coeficientes de partição no silício (Schei, 1986; Müller, 1988 em [28]). .....	22
Tabela 2: Constantes geralmente utilizadas [29]. .....	27
Tabela 3: Resumo de resultados. ....	47
Tabela 4: Dados sobre a eliminação de fósforo (erro da ordem de 20%). ....	53
Tabela 5: Concentrações médias dos botões e no material de partida [ppm] (erro da ordem de 20%).....	55
Tabela 6: Dados sobre as corridas (erro da ordem de 20%). ....	55
Tabela 7: Concentração dos elementos nos cortes [ppm] (erro da ordem de 20%). ....	58

**Figura 1: Representação de áreas necessárias ou utilizadas para diferentes atividades [1].**



**Figura 2: Produção anual de energia fotovoltaica no mundo [2].**

As principais aplicações do silício são: elemento de liga para ligas de alumínio, adição e desoxidação de aço (aplicações metalúrgicas) produção de silicone e alquilclorosilanos (aplicações químicas) todas utilizando silício de grau metalúrgico (Si GM), e a produção de dispositivos eletrônicos (aplicações eletrônicas) utilizando silício de grau eletrônico (Si GE).

Cerca de 85% das células solares fotovoltaicas são produzidas com silício. Aproximadamente 50% das células solares fotovoltaicas são produzidas com silício policristalino, enquanto que os outros 50% empregam o silício monocristalino.

A produção do silício grau metalúrgico se dá em países com energia elétrica barata e possui preço entre 1,5 – 2,5 U\$/Kg, sendo que em 2009 foi negociado a 1,7 U\$ / Kg. Os principais produtores em 2010 em ordem decrescente são China, Noruega, Brasil e Rússia a produção mundial foi de aproximadamente 1.380 kton e a China respondeu por cerca de 60% da produção [3].

O mercado de silício policristalino para aplicações fotovoltaicas e eletrônicas é parcialmente dominado por empresas bem estabelecidas: Hemlock, Wacker, REC, MEMC, Tokyama e LDK Solar que produzem silício de alta qualidade, são todas companhias de grande porte, com capitalização de mercado entre 1 e 4 bilhões de euros, e com produção integrada no máximo até o wafer. Junto com as empresas OCI e GCL Solar dominam cerca de 90% do mercado, estas últimas duas são novas empresas do oriente, OCI da Coreia do Sul e GCL da China que há 3 anos não apareciam no mercado de silício.

O silício eletrônico premium da Wacker é negociado a cerca de 70 U\$ / kg, mas em agosto de 2008 o preço no mercado de curto prazo chegou a 450 U\$ / kg, lembrando que o preço no mercado de longo prazo sempre tem preços menores. A Figura 3 representa a atual condição do mercado.

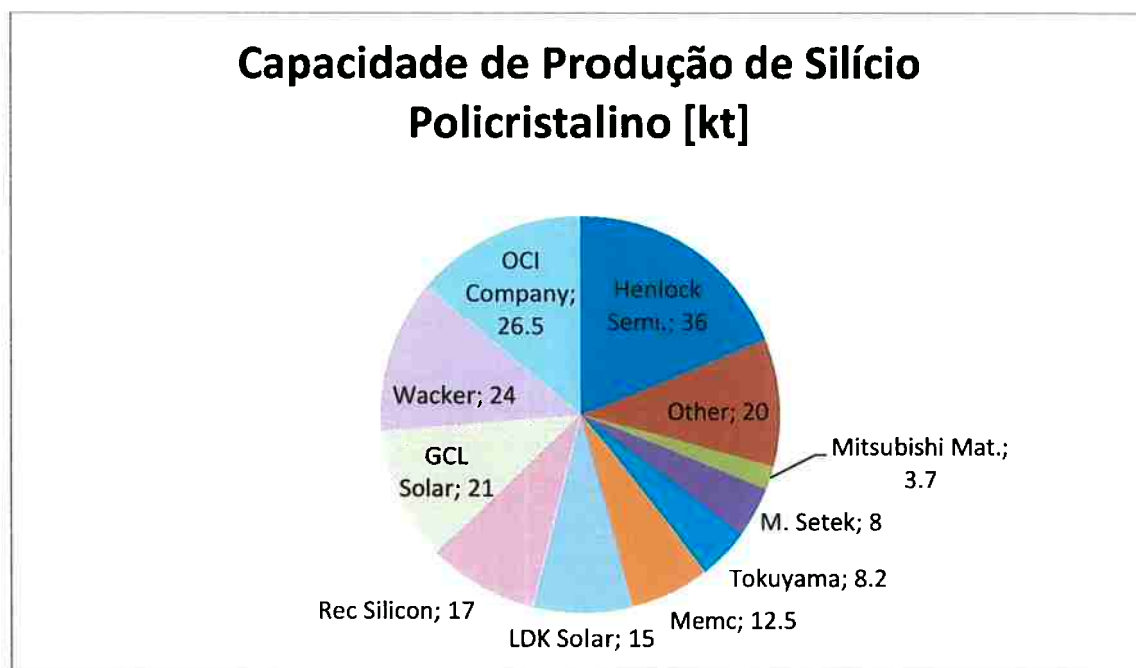


Figura 3: Capacidade de produção de silício policristalino em 2010 [4].

Todo silício solar comercializado era proveniente do processo de produção de silício eletrônico ou de subprodutos. Este material não era um resíduo, mas sim um importante subproduto da categoria, gerado durante o corte dos lingotes, pelas sobras de refusão e por cristais fora de especificação [5]. Nesta última década a demanda crescente por silício de grau solar fez as empresas produtoras iniciarem a produção de silício dedicado à produção de células fotovoltaicas, silício grau solar (Si GS).

O silício representa a principal matéria prima para a produção de células solares para aplicações domésticas, tanto os aparelhos eletrônicos de pequeno porte como grandes painéis de aquecimento de água utilizam células de silício. Para aparelhos eletrônicos se utiliza mais freqüentemente células de silício amorfo, enquanto que, para aplicações de maior porte se utiliza o silício cristalino. Esta diferença se deve a maior facilidade de se acoplar e aumentar a voltagem de células do primeiro tipo.

O material para esta aplicação precisa ser de grau de pureza elevado, cerca de 6N (99,9999%), não tão puro quanto para aplicações eletrônicas, 9N (99,9999999%), para fabricação de microprocessadores, pois as propriedades elétricas de semicondutores são

muito influenciadas por adições de dopantes “ou contaminantes”. Estes graus de pureza estão muito acima do silício metalúrgico comumente produzido.

O silício metalúrgico é produzido por redução carbotérmica de quartzo em forno elétrico. Existe também o silício metalúrgico de alta pureza fabricado com quartzo selecionado, geralmente com quantidades menores de alumínio e ferro, e uma fonte de carbono com menos contaminantes, passando por um tratamento subsequente de refino por injeção de oxigênio. O grau de pureza obtido desta forma é de aproximadamente 99,7%.

Para a produção de Si GE o processo clássico utilizado é o Siemens, processo de hidrocloreção de Silício e posterior destilação e decomposição térmica. Este processo possui custos de operação muito elevados principalmente por causa de perdas térmicas. Para a produção especificamente de Si GS existem os processos químicos como o Siemens adaptados e projetos piloto de rotas metalúrgicas.

A rota metalúrgica de refino de silício pode se apresentar como alternativa ao processo químico, com a vantagem de ser um processo mais barato de produção de silício solar. Várias pesquisas sobre possíveis rotas de processamento têm sido feitas, consistindo de uma série de operações metalúrgicas, dentre as quais lixiviação, refusão a vácuo, tratamento com escória e injeção de gases, solidificação direcional e/ou solidificação preferencial.

O tratamento a vácuo de silício objetiva a retirada dos contaminantes voláteis, dentre os quais o fósforo. Este elemento possui coeficiente de partição de solidificação próximo a um, 0.35 segundo [6], impossibilitando sua remoção por solidificação e lixiviação. Outros elementos como Na, Mg, S e Cl também podem ser removidos nesta etapa [7].

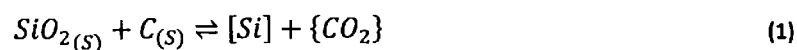
Fósforo e boro são os dopantes mais utilizados na indústria eletrônica. O boro também possui coeficiente de partição de solidificação próximo a um mas não pode ser removido por evaporação. As principais vias de remoção de boro são oxidação seletiva e reação com escórias.

Carbono é outro elemento contaminante de silício, e devido ao seu coeficiente de partição muito menor que um também não pode ser removido por solidificação ou lixiviação, pois neste caso forma precipitados na forma de carbeto que podem ser aprisionados no interior do lingote durante a solidificação. Sua principal forma de remoção é oxidação seletiva.

## Processo de produção de Si grau metalúrgico

A fonte de todo o silício é o silício metalúrgico produzido por redução carbotérmica em fornos a arco elétrico a partir de sílica. O Brasil detém grande parte das fontes de quartzo de alta pureza do mundo [8].

Neste processo de produção de Si grau metalúrgico (Si GM) quartzo bitolado reage com carbono na forma de carvão mineral, vegetal, coque ou madeira. A reação global é dada por:



Apesar de a reação global ser simples o processo é complexo e se dá pela ocorrência sucessiva de diversas reações que ocorrem onde são mais favoráveis, ou seja, onde a temperatura as favoreça. Um diagrama com a distribuição da temperatura no forno e ocorrência destas reações é mostrada na Figura 4.

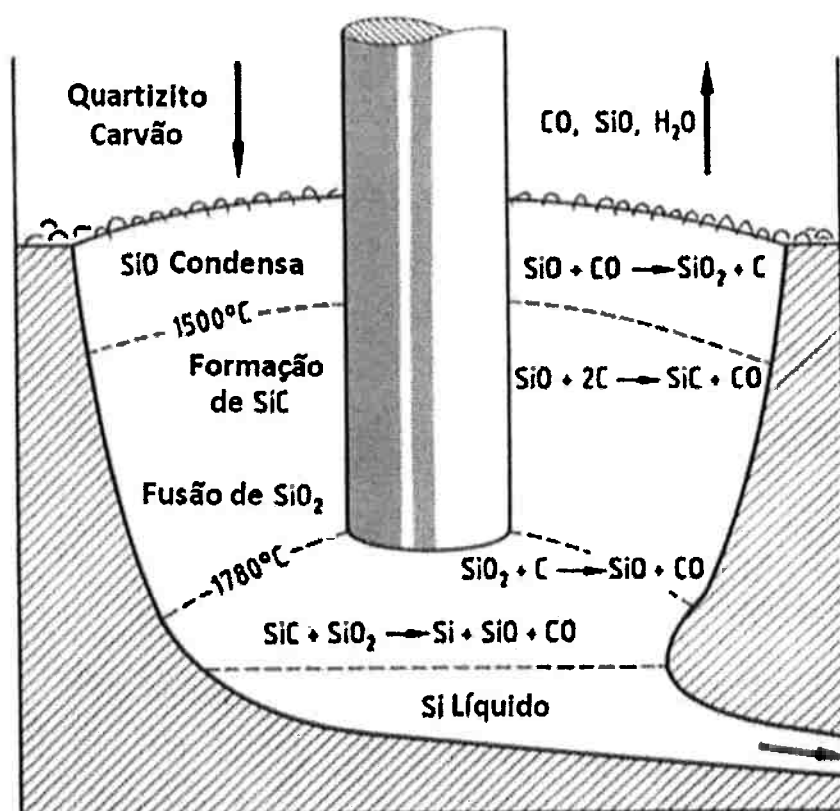
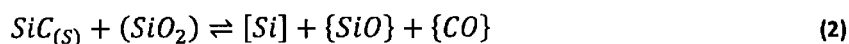


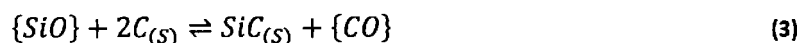
Figura 4: Temperatura e Reações no Forno Elétrico [9].



Percebe-se que o silício pode estar presente como  $SiC$ ,  $SiO_2$ ,  $SiO$  e  $Si$  e que a reação que gera o silício metálico, compreende todas estas fases e só ocorre na região onde a temperatura pode exceder 2000 °C:



Em temperaturas intermediárias ocorre a formação do carbetto de silício:



E abaixo de 1500 °C ocorre a reversão da redução:



No processo ocorre geração e circulação de grandes quantidades de gases,  $CO$  e  $SiO$ , temos também o desprendimento ou evaporação de  $H_2O$ , por isto é preciso que a carga do forno mantenha certa permeabilidade para a passagem destes gases. É preciso que a sílica tenha certa granulometria e que seja resistente ao choque térmico (crepitação) e ao amolecimento impedindo que se reduza a permeabilidade da carga do forno, adições de cavaco de madeira ajudam neste sentido. Caso ocorra perda de permeabilidade podem ocorrer explosões com projeção de material e baixo rendimento de silício.

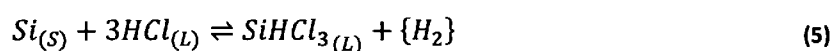
### Processo Siemens e variantes

As maiores contaminações do Si-GM são o ferro e o alumínio, com concentrações próximas a 1000 ppm, enquanto outros metais, como titânio e cromo apresentam concentrações da ordem de 100 ppm e fósforo e boro tem teores de aproximadamente 10 ppm. O Si GE deve possuir impurezas em concentrações da ordem de 1 ppb, para cumprir esta tarefa desenvolveu-se uma rota química de produção e destilação de um composto de silício volátil, as duas grandes variantes do processo se baseiam no triclorossilano ( $SiHCl_3$ ) ou no silano ( $SiH_4$ ).

O processo via TCS, desenvolvido pela Siemens se tornou o processo dominante da segunda metade do século XX. O processo possui três etapas básicas:

- Reação entre Si GM e cloreto de hidrogênio na forma de gás num reator de leito fluidizado formando o TCS.
- Destilação fracionada de TCS, chegando a uma forma ultrapura.
- Redução do TCS por deposição química de vapor (CVD), chegando ao Si GE policristalino.

O processo todo se baseia no seguinte equilíbrio:



Durante a síntese de TCS o equilíbrio segue no sentido direto apresentado, enquanto no reator CVD Siemens ocorre no sentido contrario. Durante a destilação fracionada tanto os compostos hidroclorados mais voláteis quanto os menos voláteis são separados. A seguir, na Figura 5, se apresenta o diagrama básico do processo.

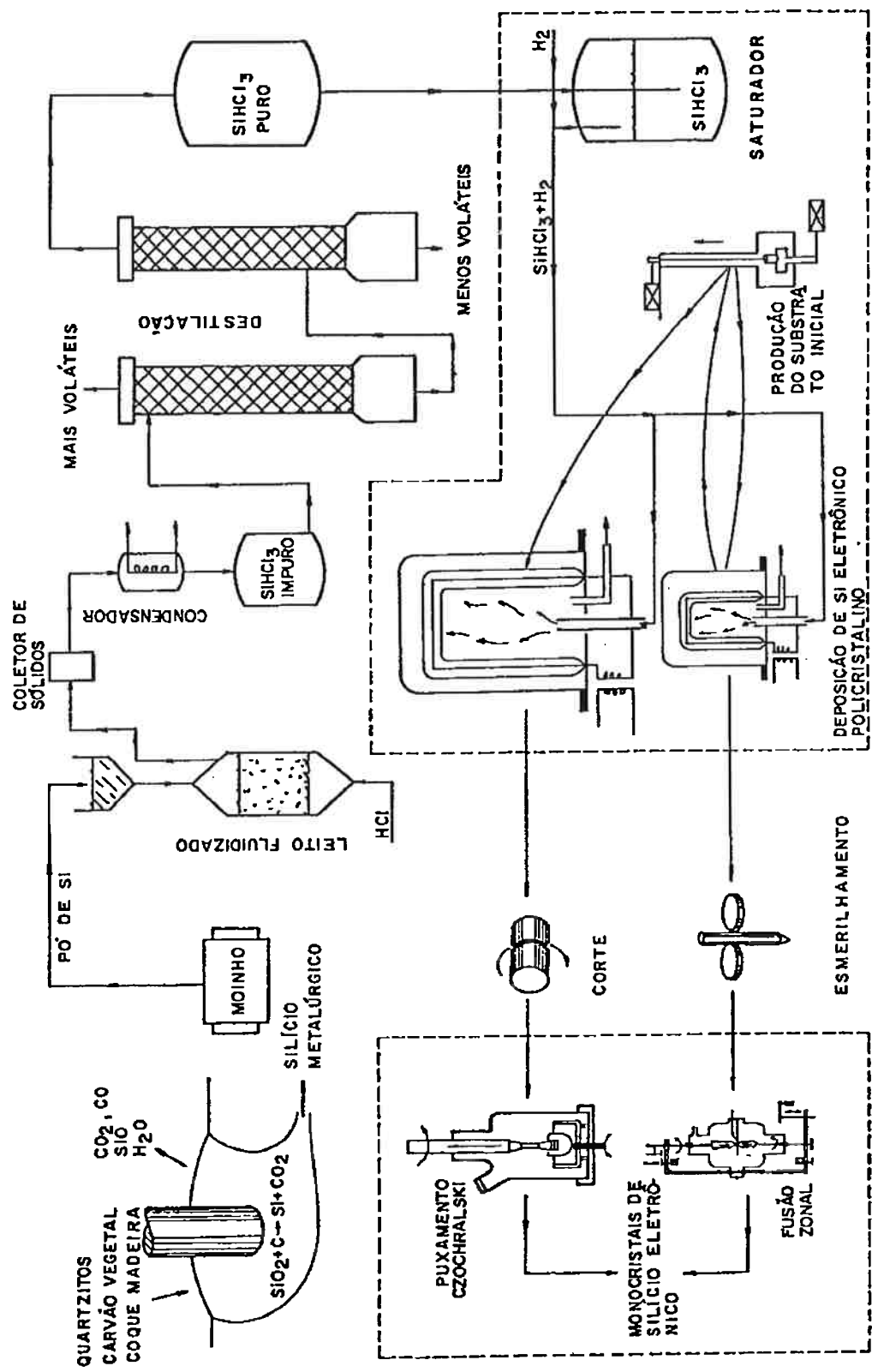


Figura 5: Fluxograma da síntese de TCS[10].

O reator de deposição Siemens consiste de uma retorta, com barras de silício ultrapuro em forma de U que funcionam como resistores, com estes aquecidos e com a injeção de TCS e hidrogênio, ocorre a deposição de silício pela reversão da equação (5).

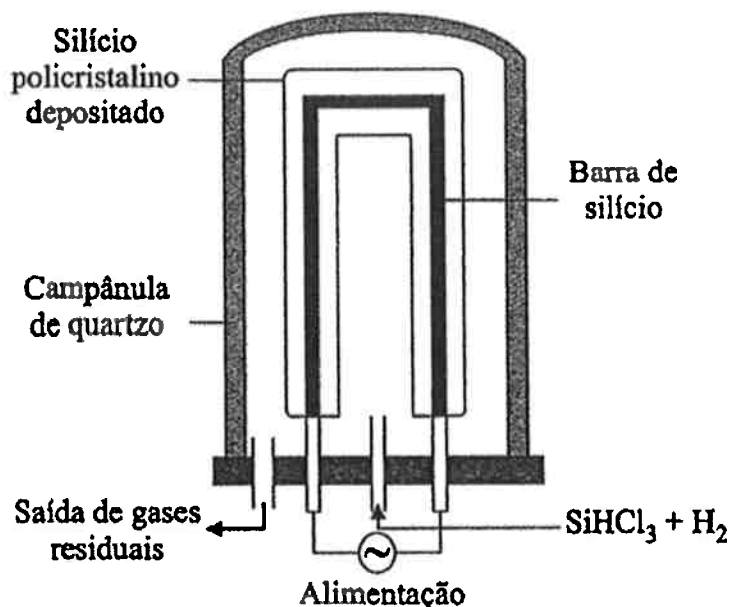
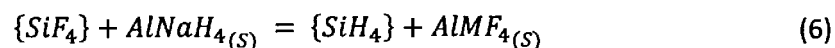


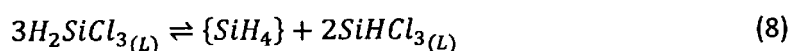
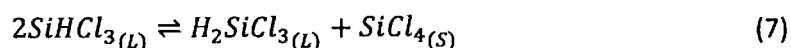
Figura 6: Reator Simens CVD [11].

Outro processo com destaque é o processo Ethyl Corporation que utiliza como composto para a destilação o mossilano,  $\text{SiH}_4$ , podendo ser representado pela seguinte reação:



O MS é um composto que se decompõe em temperaturas mais baixas e sem a presença de compostos corrosivos. O  $\text{SiF}_4$  é um subproduto da indústria de fertilizantes, decorrente da acidificação de rochas fosfáticas.

Pode ser obtido, também, pela reação de TCS com aluminato de sódio em colunas de leito fixo de resinas atuando como catalizador.



Após a destilação MS pode ser decomposto em silício de forma similar ao feito no processo Siemens ou pela deposição em silício granulado ultrapuro em um reator contrafluxo de leito fluidizado como mostrado na Figura 7 de acordo com a reação (9):

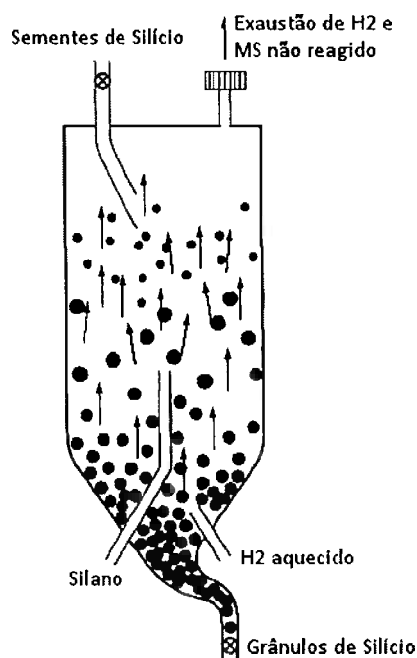


Figura 7: Reator do processo Ethyl Corporation.

As desvantagens do processo são as etapas químicas extras, a geração de pó e a deposição de hidrogênio nas camadas de silício dos grânulos.

### Caracterização do processamento em forno de feixe de elétrons

Com o objetivo de se eliminar contaminantes voláteis do silício, como mostrado pelo modelo de destilação de metais proposto no próximo capítulo, propõe-se a inserção de uma etapa de refino a vácuo. Pela dificuldade em se eliminar fósforo por solidificação direcional esta etapa tem como objetivo principal a eliminação deste contaminante. Um equipamento destinado ao processamento a vácuo de metais é o forno de feixe de elétrons com suas características apresentadas a seguir.

Os tratamentos a vácuo de metais e ligas especiais são feitos geralmente em um forno a arco elétrico VAR, ou num forno de indução a vácuo. Estes processos adicionam custos ao processamento dos metais e geralmente só são aplicados para metais especiais. Um outro tipo

de forno, um pouco mais raro, mas com grande destaque para o processamento de metais refratários é o forno de fusão por feixe de elétrons (*"Electron Beam Furnace"*).

Os fornos EB podem operar, em escala, em três modos: consolidação, *"drip melting"* (Refino por gotejamento), *"cold hearth refining"* (Refino com escoamento por reservatório intermediário) e com equipamento especial pode-se operar de outras formas como zona flutuante, apresentados na Figura 8.

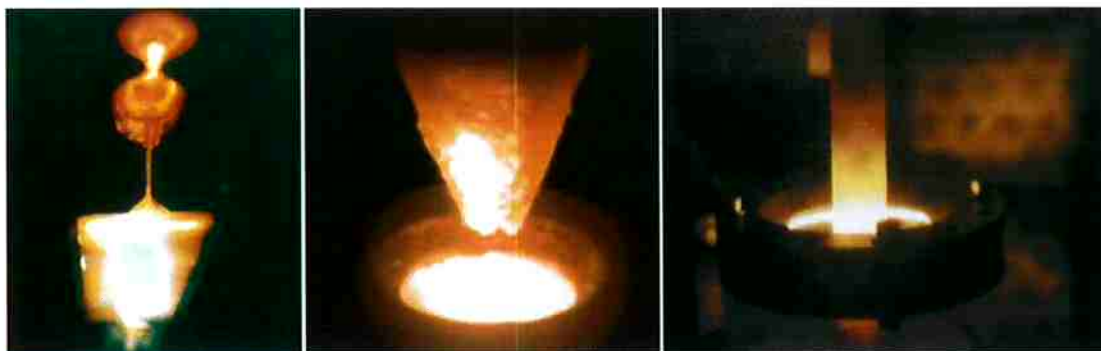


Figura 8: Processos *"cold hearth"*, *"drip melting"* e *"floating zone"* [12].

O equipamento é utilizado principalmente com metais refratários reativos como titânio, nióbio, tântalo e urânio. As condições de escoamento e operação expõe o material líquido a temperaturas e gradientes de temperaturas elevados e em níveis de vácuo da ordem de  $10^{-3}$  a 1 Pa. Períodos de residência alta são utilizados para que o grau de refino desejado seja atingido. O processo também pode ser utilizado, com uma pequena mudança de configuração, para deposição e recobrimentos [13]. Outra grande vantagem do equipamento é que este utiliza um cadinho de cobre refrigerado a água que não contamina o material, em oposição aos cadinhos cerâmicos geralmente utilizados em outros equipamentos.

Os processos que competem com o EB são o VAR *"Vacuum Arc Remelting"* e o PAM *"Plasma Arc Melting"*. No primeiro se abre um arco elétrico entre o eletrodo a ser fundido e o lingote fundido num cadinho de cobre refrigerado a água, este equipamento é mais barato, mas exige um eletrodo consolidado para operação. O processo a plasma também pode utilizar cadinho de cobre refrigerado. O aquecimento se dá por uma tocha de plasma gerada pela passagem de argônio por um campo magnético de grande densidade. As vantagens do processo são a possibilidade de se injetar gases reativos pela tocha e a capacidade de se operar em um intervalo de pressões mais próximo ao atmosférico, entre 0,1 e 1 atm facilitando a operação, mas desfavorecendo evaporação.

O canhão do forno de feixe de elétrons possui esquema elétrico mostrado na Figura 9, consiste basicamente de um catodo de tungstênio aquecido por um filamento também de tungstênio. O tungstênio se torna eletro emissivo em temperaturas altas, o objetivo do filamento é mantê-lo aquecido para se assegurar esta propriedade. Entre o catodo e o anodo existe uma diferença de potencial da ordem de 50 kV que dá origem a um fluxo de elétrons, como o anodo possui forma cônica e um furo central este fluxo se direciona para a câmara de processo. Com o objetivo de se colimar o feixe existe um sistema de focalização, sendo a primeira parte deste formada por um eletrodo de focalização.

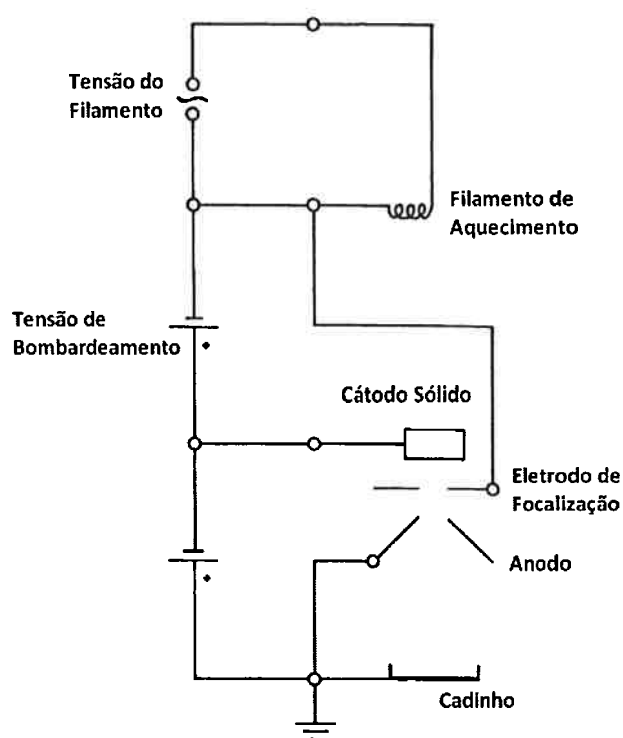


Figura 9: Esquema Elétrico do Canhão [14].

Um desenho real da aparelhagem é mostrado na Figura 10, vemos que existe um coletor de íons atrás do catodo, como este possui potencial altamente negativo é constantemente bombardeado por íons positivos. Para se evitar desgaste excessivo é necessário que o catodo seja vazado por um pequeno furo central com um coletor de íons atrás, uma peça de grafita onde as partículas se chocam e são retiradas.

A câmara do canhão precisa ser mantida em atmosferas menores que  $10^{-3}$  Pa, para que se assegure isto uma câmara intermediária à câmara de processo existe e entre as câmaras passagens estreitas com condutâncias baixas para a passagem de gases. Entre as câmaras

também existem lentes magnéticas, formadas por jogos de bobinas, que controlam a focalização e colimam o feixe. Na última junção entre câmaras existe o sistema de direcionamento do feixe, muito similar ao jogo de lentes magnéticas.

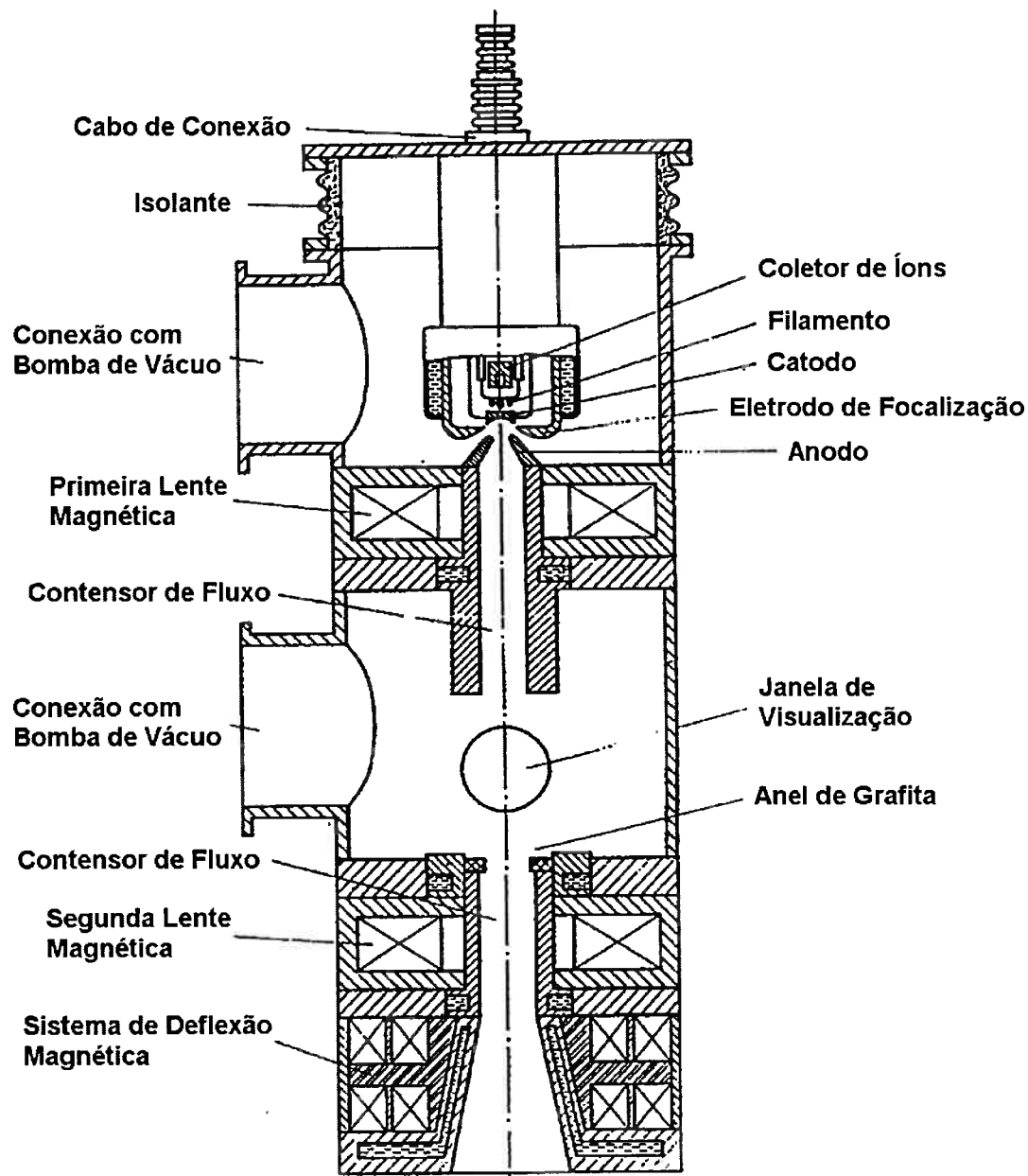


Figura 10: Desenho do Canhão[15].

A configuração de um forno de feixe de elétrons é muito similar a de um microscópio eletrônico de varredura, as únicas diferenças correspondem a escala de potência do feixe e a precisão de posicionamento.

A energia do feixe é quase que exclusivamente cinética, ou seja, o feixe aquece o material por meio dos choques e desaceleração dos elétrons. Como apresentado na Figura 11,



a interação entre o feixe e o banho é um fenômeno complicado e que envolve vários mecanismos de perda e reemissão de energia dificultando a avaliação de sua eficiência.

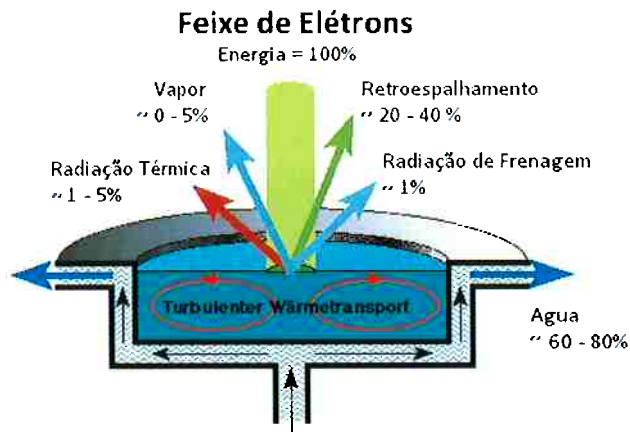


Figura 11: Balanço de Energia da Fusão por Elétrons [16].

Como listado em [17] as perdas de energia do feixe podem se dar por:

- Perdas no canhão por espalhamento de elétrons, da ordem de 1%.
- Perdas devido à divergência do feixe. Quando a pressão da câmara é maior que 0,01 Pa ocorrem colisões excessivas dos elétrons com as moléculas de gás, a pressões menores do que esta ocorre ionização excessiva do gás gerando uma carga espacial na direção do feixe que contribui para sua divergência. Na superfície do metal também ocorre ionização do vapor e perdas devido à interação das cargas.
- Perdas por geração de raios x, muito pequenas.
- Perda por retroespalhamento de elétrons, que podem variar entre 20 e 40% dependendo principalmente do ângulo de incidência e do número atômico do metal do banho.

Considerando que apenas a perda por interação com a superfície do banho muda com a intensidade, podemos dizer que para intensidades maiores a eficiência do feixe diminui por causa da maior geração de vapores. Esta afirmação serve de justificativa para a adoção de uma eficiência de 40% para a focalização central do feixe e de 100% para a condição de aquecimento na forma de um anel, distribuição mais dispersa, sendo o primeiro valor ajustado pelas taxas de evaporação medidas nos ensaios. Estas eficiências foram as adotadas no modelo matemático exposto mais adiante.

## Teoria de destilação de metais líquidos

Sendo o objetivo do trabalho o estudo do refino de silício por meio da vaporização de impurezas apresenta-se uma introdução sobre a cinética envolvida no processo.

Seguindo desenvolvimento semelhante ao apresentado em [18], [19] e [20], na teoria de cinética dos gases, é apresentada a distribuição de Maxwell que descreve o número relativo de moléculas em função da velocidade para um gás atômico, dada por:

$$f(v) = 4\pi \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} v^2 \exp\left(\frac{-Mv^2}{2RT}\right) \quad (10)$$

Por simplificação,  $v$  representa  $\|u\|$  a norma da velocidade,  $M$  é a massa molar do gás.

Esta distribuição decorre diretamente da distribuição de Boltzman e da partição igualitária da energia cinética para cada uma das componentes da velocidade. Por se tratar de uma distribuição normalizada, similar a distribuição normal, a velocidade média é calculada pela integral da multiplicação deste parametro pela sua distribuição:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (11)$$

A distribuição normalizada para uma componente de velocidade é obtida dividindo-se a equação por  $4\pi u_z^2$  que representa a casca de uma esfera onde as velocidades se distribuem. Para a situação de um ambiente com alto vácuo (entre  $10^{-3}$  e 1 Pa) podemos descrever o fluxo de partículas como sendo determinado por esta distribuição, assim o fluxo entre dois planos adjacentes com diferentes concentrações é dado por:

$$Z = \Delta n \int_0^\infty u_z \left( \frac{f(u_z)}{4\pi u_z^2} \right) du_z = \Delta n \frac{\bar{v}}{4} [\text{moléculas}/m^2s] \quad (12)$$

Temos então que o fluxo é dado pela concentração de partículas naquele ponto multiplicado pela velocidade média das partículas que estão se movimentando naquela direção. Sendo que metade das partículas estão se movimentando no sentido positivo e que a velocidade média das partículas nesta direção é igual a metade da velocidade média.

Como as pressões são baixas, podemos com boa precisão considerar que o gás tem comportamento perfeito, o que nos permite fazer a seguinte simplificação:

$$J = \frac{\Delta P}{\sqrt{2\pi MRT}} \text{ [mol /m}^2\text{s]} \quad (13)$$

Para o caso de um sistema com vários componentes, admitindo que a pressão de cada um destes está em equilíbrio com o líquido num dos extremos de uma coluna com seção contínua, e que a pressão da câmara é pequena em relação àquela podemos escrever:

$$J_i = \frac{\gamma_i P_i^0 C_i^s}{\rho_{mol} \sqrt{2\pi M_i RT}} \text{ [mol}_i\text{ /m}^2\text{s]} \quad (14)$$

Onde  $\rho_{mol}$  é a densidade molar do líquido, que para soluções diluídas é praticamente igual a do solvente.

A pressão de fósforo,  $P_p^0$ , pode ser calculada pela equação (16) utilizando a reação (15) com os valores de variação de energia medidos por [21] admitindo-se comportamento de solução diluída.

$$\{P\} \rightleftharpoons [P] \quad \Delta G^0 = -387000 + 142T \quad (15)$$

$$P_p = X_p \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (16)$$

Esta reação, com geração de gás monoatômico, é a predominante para baixas concentrações de fósforo, menores que 50 ppm, como mostrado por [21].

Por falta de dados, mas como boa aproximação [22], pode-se considerar que  $\gamma_p^0 = 1$ . A densidade molar de silício pode ser calculada pela expressão (17):

$$\rho_{mol} = \frac{\rho_{Si}}{M_{Si}} \quad (17)$$

Considerando que o fósforo seja eliminado muito mais rápido do que a taxa de evaporação de silício e que a concentração superficial de silício seja homogênea temos a seguinte condição:

$$-\frac{dC_p^M}{dt} \frac{1}{C_p^M} = \frac{1}{V} \int_S J_p / C_p \cdot ds = k_{evap} \quad (18)$$

Considerando que haja um perfil de concentrações constante, ou seja, que a eliminação seja proporcional à concentração média, mas que o transporte no líquido tenha papel na cinética:

$$-\frac{dC_p^M}{dt} \frac{1}{C_p^M} = \frac{\int_S J_p \cdot ds}{\int_V C_p dV} = k_{real} \quad (19)$$

A equação que expressa o fluxo de vapor,  $J_i$ , é conhecida como equação de Hertz-Langmuir-Knudsen, se aplica para todas as espécies do banho, inclusive para o solvente. Por um balanço de massa simples sabemos que se o componente apresentar maior velocidade de saída do banho do que o solvente a solução se empobrecerá deste. Logo podemos nos utilizar de um coeficiente que expresse os parâmetros constantes desta taxa, chamado de coeficiente de evaporação, para o caso do silício desconsiderando-se a reprecipitação do vapor temos:

$$\alpha_i = \frac{\gamma_i P_i^0}{\gamma_{Si} P_{Si}^0} \sqrt{\frac{M_{Si}}{M_i}} \quad (20)$$

$$\frac{J_i}{J_{Si}} = \frac{\gamma_i P_i^0 C_i^s}{\gamma_{Si} P_{Si}^0 C_{Si}^s} \sqrt{\frac{M_{Si}}{M_i}} = \alpha_i \frac{C_i^s}{C_{Si}^s} \quad (21)$$

Sendo a solução diluída temos que:

$$\alpha_i = \frac{\gamma_i P_i^0}{P_{Si}^0} \sqrt{\frac{M_{Si}}{M_i}} \quad (22)$$

$$J_i = \alpha_i C_i^s J_{Si} \quad (23)$$

Para o caso de uma solução binária, como exemplo silício contaminado com fósforo, a equação que descreve a evolução de perda de massa relativa é a (24), esta equação pode ser deduzida por um balanço de massa e solução da equação diferencial decorrente de (23).

$$E_{Si} = 1 - (1 - E_i)^{\alpha_i} \quad (24)$$

Onde  $E_i$  é a razão entre a massa perdida e a massa inicial do componente  $i$ .

Percebemos desta forma que para que o refino aconteça é necessário que  $\alpha_i$  seja maior que 1 e que quanto maior este coeficiente maior será a eficiência em massa do processo, ou seja, menor será a perda necessária de Si para que ocorra o refino até um mesmo nível, partindo-se de contaminações iguais em massa.

Para o caso em que a evacuação da câmara é lenta podemos considerar que todo o gás esteja em equilíbrio com o banho, nestas condições a equação para  $\alpha$  sofre uma simplificação:

$$\alpha_i = \frac{\gamma_i P_i^0}{P_{Si}^0} \quad (25)$$

Para o caso do fósforo e os outros contaminantes voláteis, a massa molar é bem próxima da do silício não havendo diferença entre as duas formas.

Utilizando a equação (25) dados retirados de [22] menos a pressão de fósforo retirada de [21] construiu-se o seguinte gráfico dos  $\alpha_i$  em função da temperatura para alguns contaminantes.

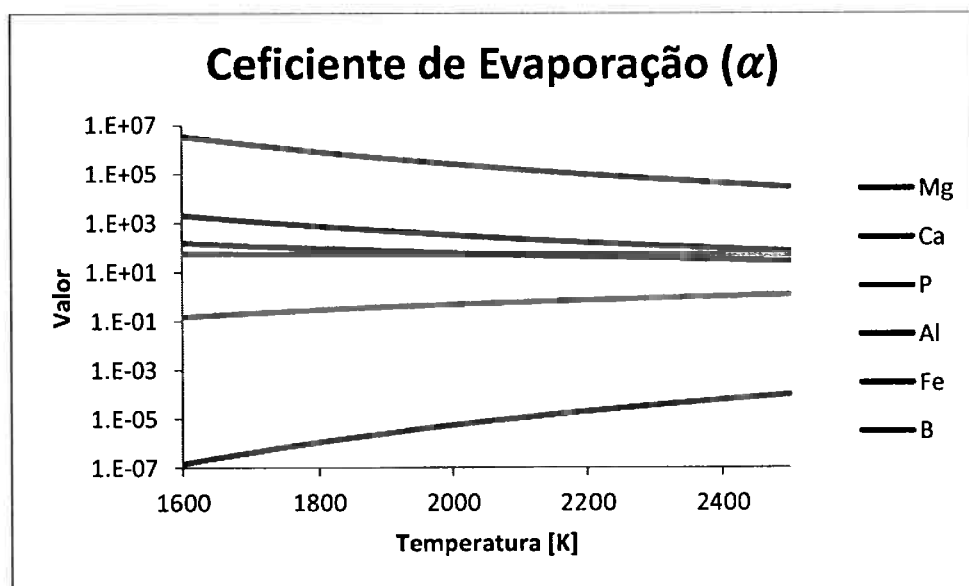


Figura 12: Coeficientes de evaporação calculados para alguns contaminantes [21] e [22].

As curvas foram construídas até 2500 K pois se tratam de projeções de dados válidos apenas até 1850 K. Percebe-se que há variação significativa para os valores aumentando-se a temperatura, mas que Ferro e Boro continuam não sendo volatilizáveis mesmo para 2500 K. Percebe-se também que alguns dos coeficientes diminuem com a temperatura, ou seja, o

aumento de temperatura pode diminuir a tendência termodinâmica ao refino, obviamente o aumento de temperatura sempre aumenta a cinética.

Sendo a taxa de evaporação calculada pela equação de Hertz-Langmuir-Knudsen, temos uma perda de energia devido à vaporização de Si dada pela equação:

$$q = J_{Si}(T) \times \Delta H_T^0 \left[ \frac{W}{m^2} \right] = q_{vap}(T) \left[ \frac{W}{m^2} \right] \quad (26)$$

$$\Delta H_T^0 = \frac{\left( \Delta H_{298K}^0 + \int_{298K}^T \Delta c_p dT \right)}{M_{Si}} \quad (27)$$

## Efeito Marangoni

O efeito Marangoni, também chamado de efeito de capilaridade térmica, é um importante fator convectivo em processos onde se tenha grandes gradientes térmicos superficiais de líquidos com energia superficial dependente da temperatura, como na refusão pelo EBF ou na soldagem por arco elétrico.

A agitação do banho no EBF é quase que totalmente gerada por dois efeitos térmicos o efeito Marangoni e a convecção natural. Esta última é definida por um dos componentes da equação de conservação de momento, e é automaticamente inserida no domínio ao se aplicar esta equação e a de transporte de calor. O efeito Marangoni no entanto é inserido no sistema por meio de uma condição de contorno. A equação que descreve as tensões decorrentes do efeito é dada por (28).

$$\vec{\tau} = \nabla_s \sigma = \frac{d\sigma}{dT} \nabla_s T \quad (28)$$

A equação é interpretada da seguinte forma: aparece um termo de tensão na superfície livre dado pelo gradiente nesta superfície da energia superficial. Como neste modelo se admitiu que a energia superficial depende apenas da temperatura aplicando-se a regra da cadeia aparece o termo  $\frac{d\sigma}{dT}$  tomado como constante e o gradiente de temperatura superficial  $\nabla_s T$  que define a orientação da tensão.

Como exemplo da importância é apresentado estudo em [23], onde se modifica o termo constante  $\frac{d\sigma}{dT}$  de negativo para positivo, o que modifica o sentido de escoamento superficial. O escoamento na superfície é direcionado para o centro, com conseqüente direção

para baixo no centro do banho o que aumenta a penetração. Esta modificação, para este caso, é feita com adições de enxofre numa liga de aço inoxidável, modificando o valor de  $\frac{d\sigma}{dT}$  de negativo, comum para os metais, para positivo.

A Figura 13 apresenta desenhos esquemáticos do efeito antes e depois da adição.

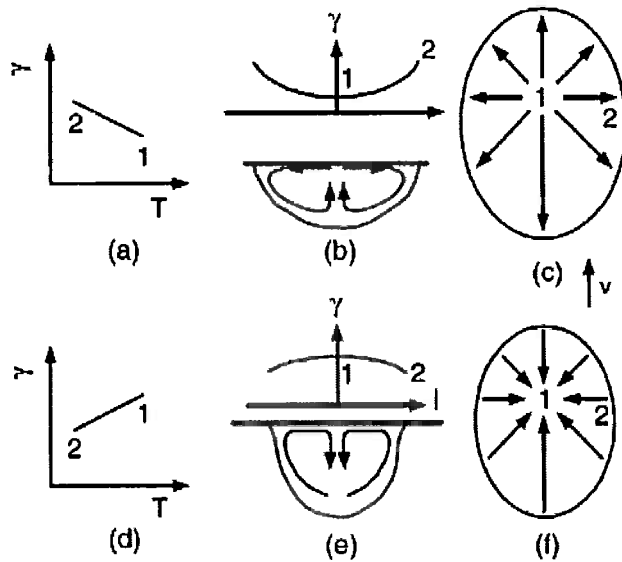


Figura 13: Modelo de Heiple's para o efeito Marangoni na poça de soldagem, adaptado de [24].

As Figura 15 e Figura 18 apresentam a curva de comportamento da energia superficial e o resultado obtido no cordão de solda.

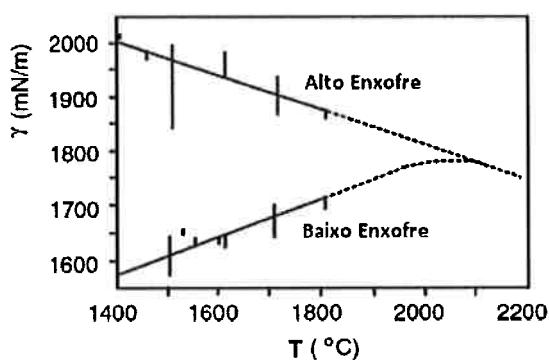


Figura 14: Curva de tensão superficial em função da temperatura para o mesmo aço com adições de enxofre diferentes [25].

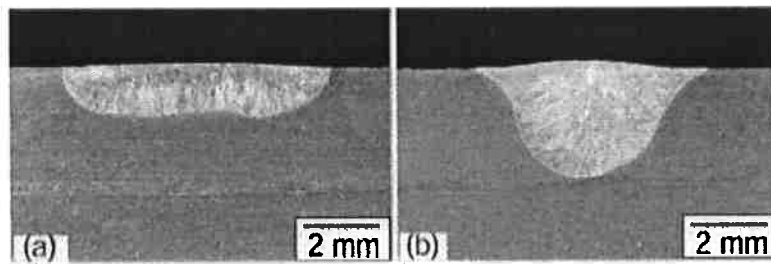


Figura 15: Resultado da adição de enxofre à direita [26].

O fenômeno é descrito como a presença de tensões superficiais extras que aumentam ou modificam o escoamento do banho. Uma possível interpretação do fenômeno é a de que o líquido superficial com maior energia atrai para si o líquido com menor energia. Outra forma de apresentação deste efeito é a gerada por gradiente de energia superficial causada por gradiente de composição. Em uma taça de vinho nas bordas ocorre a perda de álcool por evaporação o que implica neste tipo de escoamento, fenômeno conhecido como lágrimas ou asas de vinho.

### Solidificação direcional

Como foram observados nos experimentos segregação de contaminantes para a última região solidificada, decidiu-se estudar estes efeitos por meio da avaliação das condições necessárias para sua ocorrência por modelamento matemático e pelos resultados das variações de controle da solidificação nos experimentos.

O refino por solidificação direcional se baseia na partição desigual do soluto entre o líquido e o sólido durante a solidificação. Esta relação pode ser expressa pelo coeficiente de partição  $k^{sl}$  dado em (29), considerado constante e podendo ser calculado por meio de um diagrama de equilíbrio.

$$k^{sl} = \frac{C_s}{C_l} \quad (29)$$

A Tabela 1 apresenta diversos coeficientes para os contaminantes mais comuns para o silício. Analisando-a percebe-se que a maior parte dos elementos possui coeficiente muito menor que um, como exceções problemáticas a esta regra estão o boro e fósforo. O carbono representa um problema também porque geralmente se tem a presença de carbonetos de



silício presentes no líquido e pode-se ter o aprisionamento destes entre as dendritas dependendo do tipo de solidificação que houver.

**Tabela 1: Coeficientes de partição no silício (Schei, 1986; Müller, 1988 em [28]).**

Elementos e respectivos $k^{sl}$ 's					
Al	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Cu	$4,0 \cdot 10^{-4}$	S	$1,0 \cdot 10^{-5}$
As	$3,0 \cdot 10^{-1}$	Fe	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Au	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ge	$3,3 \cdot 10^{-1}$	Ta	$1,0 \cdot 10^{-7}$
B	$8,0 \cdot 10^{-1}$	Mg	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Ti	$1,0 \cdot 10^{-5}$
C	$8,0 \cdot 10^{-2}$	Mn	$1,0 \cdot 10^{-5}$	V	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ca	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Na	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Zr	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Cr	$1,0 \cdot 10^{-5}$	P	$3,5 \cdot 10^{-1}$		

Considerando que tenhamos um lingote com seção constante, que não haja difusão no sólido, e que a concentração seja homogênea em todo o líquido, ocorre segregação para o líquido cuja variação de composição é dada pela equação abaixo.

$$dC_l = \frac{dn}{V_l} = \frac{Sdx(C_l - C_s)}{S(l - x)} \quad (30)$$

Rearranjando os termos chegamos à seguinte equação diferencial ordinária.

$$\frac{dC_l}{C_l} = (1 - k^{sl}) \frac{dx}{l - x} \quad (31)$$

Resolvendo e admitindo que esta concentração esteja em equilíbrio com a da frente de solidificação temos:

$$C_s = k^{sl} C_{l,0} \left(1 - \frac{x}{l}\right)^{k^{sl}-1} = k^{sl} C_{l,0} (1 - f_s)^{k^{sl}-1} \quad (32)$$

Onde  $f_s$  é a fração sólida.

Quando temos o líquido com convecção, aparece um perfil de composição, marcado pela presença de uma camada limite de difusão, podemos corrigir o coeficiente de partição

com a seguinte equação por Burton, Prim e Slichter mostrada em [28], onde  $\delta_{BPS}$  é a espessura da camada limite para esta condição.

$$k^{sl}_{ef} = \frac{k^{sl}}{k^{sl} + (1 - k^{sl}) \exp\left(-\frac{\delta_{BPS} V}{D}\right)} \quad (33)$$

$$C_s = k^{sl}_{ef} C_{l,0} (1 - f_s)^{k^{sl}_{ef}-1} \quad (34)$$

O refino só é possível quando a frente de solidificação é plana o suficiente para que não ocorra aprisionamento de líquido entre as dendritas. Esta condição só é satisfeita quando não temos a condição de superresfriamento constitucional à frente dela, ou seja, quando temos uma variação de temperatura de solidificação dada por:

$$\Delta T_l = m \Delta C_l \quad (35)$$

Temos que ter, para uma frente estável:

$$\frac{G_l}{u} \geq \frac{-m C_l (k^{sl} - 1)}{D k^{sl}} \quad (36)$$

Onde  $G_l$  é o gradiente de temperatura no líquido na interface de solidificação.

OLIVEIRA [28] obteve seus melhores resultados, não observando intermetálicos, para solidificação direcional de silício metalúrgico quando o parâmetro anterior tinha o seguinte valor:

$$\frac{G_l}{u} = 3,5 \cdot 10^7 \left[ \frac{Ks}{m^2} \right] \quad (37)$$

## Equações de transporte turbulento

O sistema estudado possui comportamento turbulento. A verificação de tal afirmação pode ser feita, de modo simples, calculando-se o número de Reynolds ( $Re$ ) para as soluções apresentadas mais ao fim deste trabalho. Para a condição mais branda de agitação encontrou-se  $Re_{max} \cong 20 \cdot 10^3$ , lembrando-se que para  $Re > 2500$  pode-se considerar que o escoamento é plenamente turbulento.

A seguir é apresentado um resumo das características de escoamentos turbulentos com base nos textos [29],[30] e [31].

Este tipo de escoamento é de difícil análise, pois nunca entra em regime permanente e suas flutuações decorrem de variações mínimas como rugosidade de superfícies, vibrações e outros tipos de não homogeneidade das condições de contorno. Se tais variações não existirem é até possível que se tenha escoamento laminar mesmo para  $Re$  grandes da ordem de  $50 \cdot 10^3$ .

Um sistema turbulento é dominado pela presença de vórtices que se movem e mudam de forma constantemente, além disto, são entes exclusivamente tridimensionais e anisotrópicos e que interferem no transporte convectivo de momento, calor e espécies químicas de forma não linear. Modelos que predizem estas características existem, mas tem seus problemas de aplicação.

O modelamento de sistemas turbulentos é de modo geral abordado de duas formas. A primeira é utilizando as equações de Reynolds para resolver diretamente o escoamento com todas as suas flutuações em diversas escalas de tempo e tamanho. Muito poder de processamento é necessário para se fazer este tipo de estudo e apenas os problemas mais simples são resolvidos, mesmo com os computadores mais potentes. A segunda alternativa é analisar o problema por suas propriedades médias junto com equações que predizem as características turbulentas, esta abordagem não consome tanto processamento, mas possui sérios problemas quanto a predição e confiabilidade.

As equações médias inserem nas equações clássicas termos difusivos adicionais que representam o comportamento mais homogêneo dos sistemas turbulentos quando analisado de forma média, ou estatística. O problema foi simulado utilizando-se o modelo  $k - \epsilon$ , um tipo de modelo turbulento de duas equações, utilizado para modelar vários tipos de escoamento turbulento.

O modelo é definido pelas equações de Reynolds médias para resolver as variáveis  $\bar{u}$ , vetor velocidade média e  $\bar{p}$ , pressão média. Ambas médias podem ser calculadas como médias temporais ou médias entre experimentos e com algumas restrições pode-se utilizar a média volumétrica. A média temporal, mais comum, é calculada como (38) em que  $\Delta t$  depende da escala de tempo turbulento, este operador pode ser comutado com operadores diferenciais, permitindo operações de média nas equações de conservação.

$$u = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} u dt \quad (38)$$

As características turbulentas afetam as equações e são modeladas por dois termos adicionais muito importantes no campo de estudo de escoamentos turbulentos, são elas  $k_t$ , energia cinética turbulenta e  $\epsilon$ , dissipação de energia cinética. Os termos de forma geral representam a quantidade de turbulência e a taxa com que os vórtices maiores alimentam os menores, definidos por:

$$k_t = \overline{\|u\|^2} \quad (39)$$

$$\epsilon = \mu/\rho \overline{\|\nabla u_i\|^2} \quad (40)$$

A grandeza  $\epsilon$  é por definição um vetor, mas considerando-se que o escoamento é isotrópico, os componentes são todos iguais, sendo, portanto representado por um escalar.

Muitos modelos são baseados no comprimento de mistura considerado como o comprimento de grandes vórtices no sistema definido como:

$$l = k_t^{3/2} / \epsilon \quad (41)$$

A dedução das equações do modelo parte das equações médias de Reynolds, neste problema tomadas para o caso estacionário, e depois submetidas as médias.

A equação para conservação de massa média, decorrente da aplicação da média temporal na equação clássica de conservação de massa:

$$\nabla \cdot (\bar{\rho} \bar{u}) = 0 \quad (42)$$

As equações médias de conservação de momento, decorrentes da aplicação da média temporal aplicada à equação clássica de conservação de momento:

$$\bar{\rho}(\bar{u} \cdot \nabla) \bar{u} = \nabla \cdot \left[ -\bar{p}I + \mu(\nabla \bar{u} + (\nabla \bar{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \bar{u})I - \overline{\rho u u} \right] + \bar{\rho} g \quad (43)$$

O único termo extra em comparação com as equações clássicas é  $\overline{\mathbf{u}\mathbf{u}}$ , também conhecido como tensor de tensões de Reynolds. Este termo decorre da média temporal sobre o termo convectivo.

Utilizando um argumento de similaridade de equações, o modelo  $k - \epsilon$  é definido pela igualdade:

$$-\overline{\rho\mathbf{u}\mathbf{u}} = \mu_t(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu_t(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} + \bar{\rho}k_t\mathbf{I} \quad (44)$$

O modelo fecha o sistema aplicando equações de conservação para  $k$  e  $\epsilon$ , que decorrem diretamente da equação de conservação de momento, junto com aproximações para termos que dependem de outros produtos de médias:

$$\bar{\rho}(\mathbf{u} \cdot \nabla)k_t = \nabla \cdot \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla k_t \right] + P_k - \rho\epsilon \quad (45)$$

$$P_k = \mu_t \left[ \nabla\mathbf{u} : (\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{u})^2 \right] - \frac{2}{3}\bar{\rho}k_t(\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (46)$$

$$\bar{\rho}(\mathbf{u} \cdot \nabla)\epsilon = \nabla \cdot \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \nabla \epsilon \right] + C_{e1}\frac{\epsilon}{k_t}P_k - C_{e2}\frac{\epsilon^2}{k_t} \quad (47)$$

O termo  $P_k$  representa o trabalho do campo de velocidade média sobre os vórtices ou seja produzindo energia cinética turbulenta.

Para o caso de escoamento homogêneo, onde as propriedades turbulentas não variam com a posição, em regime não estacionário temos simplesmente que:

$$\frac{\partial k_t}{\partial t} = -\epsilon \quad (48)$$

O que reflete de forma mais clara a relação entre as variáveis.

O modelo define que:

$$\mu_t = \bar{\rho}C_\mu \frac{\epsilon^2}{k_t} \quad (49)$$

Fechando o sistema de equações.

O transporte de calor é afetado pela turbulência de forma que é necessário incluir termos difusivos extras quando se trabalha com o campo de velocidades médio.

$$\bar{\rho} C_p \bar{\mathbf{u}} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\bar{k} \nabla \bar{T}) + W \quad (50)$$

$$\bar{k} = \bar{k} + \frac{\mu_t}{Pr_t} \quad (51)$$

Onde  $Pr_t$  é o numero de Prantl turbulento que define a razão entre o transporte de momento turbulento e o de calor, modelado como demonstrado por [32] por:

$$Pr_T = ((2Pr_{t\infty})^{-1} + 0.3Pe_t(Pr_{t\infty})^{-0.5} - (0.3Pe_t)^2[1 - \exp(-(0.3Pe_t(Pr_{t\infty})^{0.5})^{-1})])^{-1} \quad (52)$$

$$Pe_t = Pr \frac{\mu_t}{\mu} \quad (53)$$

Onde  $Pr_{t\infty}$  é o numero de Prantl turbulento longe da parede, geralmente tomado como 0.85 ou para metais como [32]:

$$Pr_{t\infty} = 0.85 + \frac{100}{Pr Re^{0.888}} \quad (54)$$

Na Tabela 2 são apresentadas constantes geralmente usadas nas equações do modelo  $k - \epsilon$ .

**Tabela 2: Constantes geralmente utilizadas [29].**

Constante	Valor
$C_{e1}$	1,44
$C_{e2}$	1,92
$C_\mu$	0,09
$\sigma_k$	1,00
$\sigma_\epsilon$	1,30
$\kappa_v$	0.41
$B$	5,20

As condições de contorno são fundamentais para a definição do problema e são definidas pelas seguintes equações.

A condição de contorno para parede do cadinho difere significativamente das equações para escoamento laminar porque o decrescimento de velocidades segue um decaimento logarítmico até uma região muito próxima da parede.

$$\bar{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (55)$$

$$\mathbf{K} = \left[ -\bar{p}\mathbf{I} + (\mu + \mu_t)(\nabla\bar{\mathbf{u}} + (\nabla\bar{\mathbf{u}})^T) - \frac{2}{3}(\mu + \mu_t)(\nabla \cdot \bar{\mathbf{u}})\mathbf{I} - \frac{2}{3}\bar{\rho}k\mathbf{I} \right] \mathbf{n} \quad (56)$$

$$\mathbf{K} = -\bar{\rho} \frac{u_\tau^1}{\delta_w^+} \max(u_\tau^2, u_\tau^1) \frac{\bar{\mathbf{u}}}{\|\bar{\mathbf{u}}\|} \quad (57)$$

$$u_\tau^1 = \frac{\|\bar{\mathbf{u}}\|}{\frac{1}{\kappa_v} \log \delta_w + B} \quad (58)$$

$$u_\tau^2 = (C_\mu)^{0.25} \sqrt{k_t} \quad (59)$$

$$\delta_w^+ = \delta_w \frac{u_\tau^2}{\mu} \geq 11,06 \quad (60)$$

$$\nabla k_t \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (61)$$

$$\epsilon = -\bar{\rho} \frac{C_\mu k_t^2}{\kappa_v \delta_w^+ \mu} \quad (62)$$

A equação (55) representa a condição de velocidade tangencial à parede, as equações (56) e (57) inferem que a tensão no contorno siga um modelo de decaimento logarítmico com espessura  $\delta_w$  a partir do qual com comportamento de camada viscosa e que as tensões tenham orientação com a velocidade. A variável  $\delta_w$  é calculada aproximando-se  $\delta_w^+$  o máximo possível de 11,06, pois seu valor tem valor mínimo igual a metade da espessura dos elementos do contorno. As equações (61) e (62) fixam a taxa de dissipação e a condução de energia cinética turbulenta.

Condição de contorno para superfície livre, admitindo que a velocidade é tangencial, que as tensões de cisalhamento são causadas pelo efeito Marangoni, e que não há condução de energia cinética turbulenta nem de sua taxa de dissipação.

$$\bar{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (63)$$

$$\mathbf{K} = \left[ -\bar{p}\mathbf{I} + (\mu + \mu_t)(\nabla\bar{\mathbf{u}} + (\nabla\bar{\mathbf{u}})^T) - \frac{2}{3}(\mu + \mu_t)(\nabla \cdot \bar{\mathbf{u}})\mathbf{I} - \frac{2}{3}\bar{\rho}k\mathbf{I} \right] \mathbf{n} \quad (64)$$

$$\mathbf{K} - (\mathbf{K} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} = \boldsymbol{\tau}_{\text{Marangoni}} \quad (65)$$

$$\nabla k \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (66)$$

$$\nabla \epsilon \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (67)$$

Fluxo de calor na superfície:

$$-\mathbf{n} \cdot (-k \nabla \bar{T}) = q \quad (68)$$

Temperatura fixa:

$$T = T_m \quad (69)$$

Emissividade térmica:

$$q_R = \varepsilon \sigma (\bar{T}_{amb}^4 - \bar{T}^4) \quad (70)$$

Efeito Marangoni

$$\tau = \frac{d\sigma}{dT} \frac{\partial \bar{T}}{\partial r} \quad (71)$$

Condição de Simetria

$$\frac{\partial f_i}{\partial r} = 0 \quad (72)$$

Para a conservação de espécies químicas as equações para a variação de concentração ao longo do tempo são:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} + \bar{\mathbf{u}} \cdot \nabla \bar{c}_i - \nabla \cdot \left( \left( D_i + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla \bar{c}_i \right) = 0 \quad (73)$$

Condição de não-fluxo nas paredes, admitindo o fluxo difusivo e o convectivo se anulem na parede:

$$\mathbf{N}_j = - \left( D_i + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla \bar{c}_i + \bar{\mathbf{u}} c_i \quad (74)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_j = 0 \quad (75)$$



Condição de fluxo:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_f = J_i(T) \quad (76)$$

## Método dos elementos finitos

O MEF é um método geralmente utilizado para resolver problemas de transferência de calor e comportamento mecânico em meios contínuos, sendo particularmente aplicado para geometrias complexas. A seguir se apresenta resumo com base em [33].

O método se baseia na discretização dos domínios em elementos geométricos, simples como triângulos para o caso bidimensional, e aproximação das variáveis a serem resolvidas por interpolação, na maior parte das vezes linear. Esta interpolação é feita por meio de funções de forma:

$$u \cong \hat{u} = \sum_{a=1}^n N_a \tilde{u}_a \quad (77)$$

Temos, portanto:

$$\frac{du}{dx} \cong \frac{d\hat{u}}{dx} = \sum_{a=1}^n \frac{dN_a}{dx} \tilde{u}_a \quad (78)$$

Dividindo-se o problema em elementos menores:

$$\hat{u}^e = \sum_{a=1}^{n_e} N_a^e \tilde{u}_a \quad (79)$$

$$\frac{d\hat{u}^e}{dx} = \sum_{a=1}^{n_e} \frac{dN_a^e}{dx} \hat{u}_a^e \quad (80)$$

A aproximação é uma solução aproximada de um conjunto de equações diferenciais.

$$\mathcal{A}(u) = 0 \quad (81)$$

E um conjunto de condições de contorno, equações diferenciais aplicadas aos contornos.

$$\mathcal{C}(u) = 0 \quad (82)$$

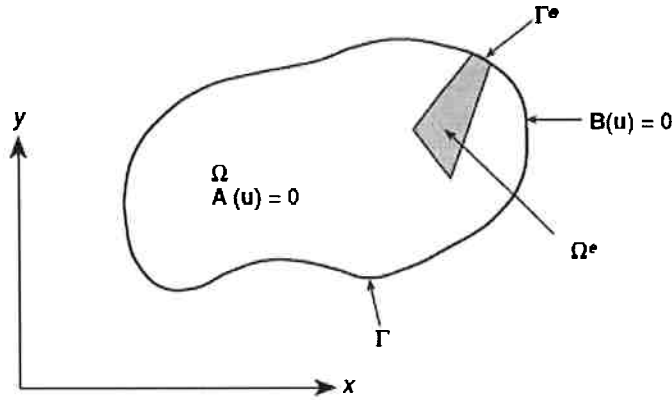


Figura 16: Esquema da discretização em elementos [33].

Integrando no domínio:

$$\int_{\Omega} \mathcal{A}(u) d\Omega + \int_{\Gamma} \mathcal{C}(u) d\Gamma = 0 \quad (83)$$

Utilizando a aproximação:

$$\int_{\Omega} \mathcal{A}(N_a \tilde{u}_a) d\Omega + \int_{\Gamma} \mathcal{C}(N_a \tilde{u}_a) d\Gamma = 0 \quad (84)$$

Para criarmos um sistema de equações utilizamos diferentes pesos:

$$\int_{\Omega} W_b \mathcal{A}(N_a \tilde{u}_a) d\Omega + \int_{\Gamma} W_b \mathcal{C}(N_a \tilde{u}_a) d\Gamma \quad (85)$$

Esta equação é idêntica a utilizada para o método de diferenças finitas quando  $W_b = 0$  a não ser nos nós, com integral normalizada, quando  $W_b = I$  a equação representa uma das formulações de volumes finitos. Para o caso mais comum do MEF chamado de método de

Galerkin ou Bubnov–Galerkin se utiliza  $W_b = N_b$ . Desta forma variando-se  $W_b$  pode-se criar as  $n$  equações necessárias para se resolver o problema.

Exemplo de condução térmica unidimensional estacionária:

$$A(\Phi) = -\frac{d^2\Phi}{dx^2} + Q(x) = 0 \quad (86)$$

$$\int_0^L W_b \left[ -\frac{d^2}{dx^2} \left( \sum_a N_a \tilde{\Phi}_a \right) + Q \right] dx = 0 \quad (87)$$

$$\int_0^L \left[ \frac{dW_b}{dx} \left( \sum_a \frac{dN_a}{dx} \tilde{\Phi}_a \right) + W_b Q \right] dx = 0 \quad (88)$$

Pelo método de Galerkin:

$$\int_0^L \left[ \frac{dN_b}{dx} \left( \sum_a \frac{dN_a}{dx} \tilde{\Phi}_a \right) + N_b Q \right] dx = 0 \quad (89)$$

Utilizando a notação:

$$K_{ba}^e = \int_0^h \frac{dN_b}{dx} \frac{dN_a}{dx} dx \quad (90)$$

$$f_b^e = \int_0^h N_b Q dx \quad (91)$$

E com as regras de adição para matrizes de sistemas:

$$K_{ba} = \sum_e K_{ba}^e \quad (92)$$

$$f_b = \sum_e f_b^e \quad (93)$$

Temos:

$$K \tilde{\Phi} + f = 0 \quad (94)$$

O problema só é linear para as condições mais simples. Para se solucionar um problema estacionário pode-se utilizar o Método de Newton de solução de sistemas não lineares. Trata-se de um processo iterativo com a seguinte metodologia básica.

$$F(\tilde{\Phi}) = K \tilde{\Phi} + f \quad (95)$$

$$F(\tilde{\Phi}^*) = K \tilde{\Phi}^* + f = 0 \quad (96)$$

Partindo-se de uma aproximação inicial  $\tilde{\Phi}^0$ , temos que:

$$\Delta \tilde{\Phi}^n = F^{-1} \left( F(\tilde{\Phi}^n) \right) \quad (97)$$

$$\tilde{\Phi}^{n+1} = \tilde{\Phi}^n + \Delta \tilde{\Phi}^n \quad (98)$$

Tem-se que resolver sucessivos sistemas lineares com a forma geral dada abaixo, para  $\Delta \tilde{\Phi}^n$ , até que o processo convirja de forma satisfatória para a solução.

$$F(\Delta \tilde{\Phi}^n) = F(\tilde{\Phi}^n) \quad (99)$$

É importante partir da solução aproximada mais próxima possível para que a convergência para a solução se de forma mais rápida e para que se minimizem problemas de divergência da solução.

# Metodologia

## Condições dos ensaios

A configuração para os ensaios é uma simplificação dos modos de operação mostrados anteriormente, representada na Figura 17. Para os ensaios foi preparada uma carga contendo 500 g de silício na forma de pó. O material consiste em silício metalúrgico de alta pureza moído e lixiviado em ácido fluorídrico, este silício pode ser considerado como tendo grau de pureza 3N . Na seção de resultados são apresentadas as análises químicas do pó lixiviado junto com a do material após ensaio.

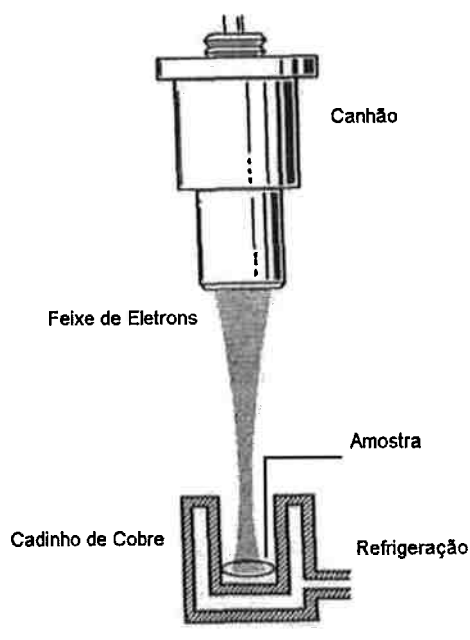


Figura 17: Configuração para os ensaios [34].

O procedimento de operação do forno consiste em limpeza e alocação da carga, evacuação por bombas mecânicas de forma controlada para não expulsar o material, evacuação por bombas difusoras até a faixa de 0,01 Pa, aquecimento do canhão e início de fusão.

O refino do material só é considerado quando se consegue fundir todo o banho. O processo de fusão do material não é controlado simplesmente pelo aquecimento, pois a carga está com concentrações altas de elementos voláteis, é preciso fundir o material de forma lenta para que não ocorram explosões de gás no banho atirando material para fora do cadinho. Este

processo leva entre 20 e 60 minutos em potências mais baixa, na faixa de 5 kW, percorrendo a superfície do material com o feixe.

O processo de refino se inicia quando se consegue aumentar a potência do feixe mantendo-se todo o material fundido. Potências na faixa de 15 e 30 kW foram usadas para a etapa de refino. Duas configurações puderam ser utilizadas, fonte de aquecimento interno no centro de banho (int) e fonte de aquecimento na forma de um anel, aquecimento externo (ext) desfocalizando-se o feixe. A condição de feixe desfocalizado foi a condição padrão de refino adotada por se considerar que uma distribuição de temperatura mais homogênea da superfície do banho e um fluxo direcionado para baixo no centro favorecessem mais a eliminação de fósforo.

As análises químicas foram feitas cortando-se o botão com um disco de corte de diamante e posterior moagem do pedaço cortado em um moinho com corpo e bolas de metal duro (carbetos de tungstênio em matriz de cobalto), no laboratório químico são lixiviadas e analisadas por espectroscopia por emissão por plasma ICP.

### **Condições para simulação**

Para o modelamento matemático deste trabalho se utilizou o software COMSOL, um software de elementos finitos para modelamento de problemas multifísicos com interface simples e que pode ser rodado em computadores com nível de processamento doméstico.

Para modelar o problema fixaram-se as dimensões do botão dadas na Figura 18 (seção bipartida). Estas medidas têm como inspiração o botão obtido na corrida de numero 11 apresentada na Figura 43. A massa de um botão com tais medidas tem aproximadamente 500 g de massa, mesma escala de todos os ensaios.

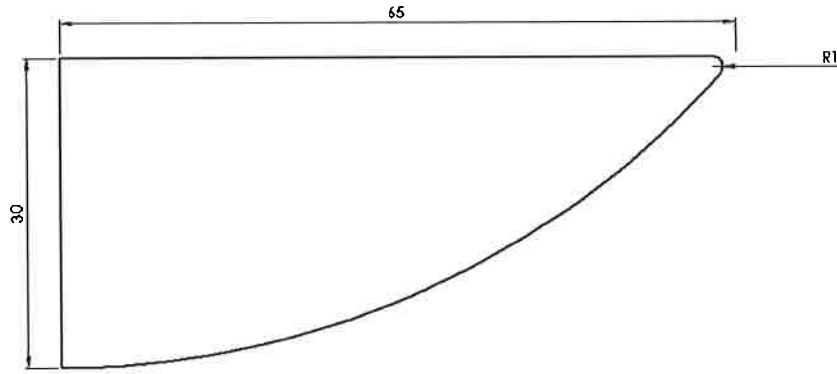


Figura 18: Dimensões do botão para simulação [mm].

O comportamento de escoamento de fluido, com gravidade apontando para -z, e transferência de calor com as propriedades de silício líquido são aplicados ao volume.

Na superfície do banho é aplicada a distribuição de transferência de energia, as expressões têm o formato de uma distribuição normal que geralmente são aplicadas para modelamento de transferência de calor por feixe, com distribuição de fluxo constante.

$$q_f^c = \frac{1}{\pi R_1^2} \exp\left(-\left(\frac{r}{R_1}\right)^2\right) \left[\frac{1}{m^2}\right] \quad (100)$$

$$q_f^b = \frac{1}{2R_1 R_a \pi \sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{r - R_a}{R_1}\right)^2\right) \left[\frac{1}{m^2}\right] \quad (101)$$

Que satisfazem:

$$\int_S q_f dS = \int_0^{R_b} 2\pi r q_f dr = 1 \quad (102)$$

As equações têm a integral válida (102) quando no primeiro caso  $(R_b/R_1)^2 > 4$  e no segundo quando  $(R_a/R_1)^2 > 4$  e  $((R_b - R_a)/R_1)^2 > 4$ .

As constantes foram determinadas como  $R_1 = 10[mm]$  para (100) e  $R_1 = 5[mm]$  e  $R_a = 45[mm]$  para (101), como aproximação das condições dos ensaios. Sabendo que  $R_b = 65[mm]$ , as condições para satisfazer as integrais são válidas. As distribuições de transferência de energia são apresentadas na Figura 19. Apesar da diferença de altura dos picos, quando integradas na superfície fornecem valor unitário, ou seja, quando estas são multiplicadas por um valor de potência geram uma distribuição cuja integral na superfície é igual àquele valor.

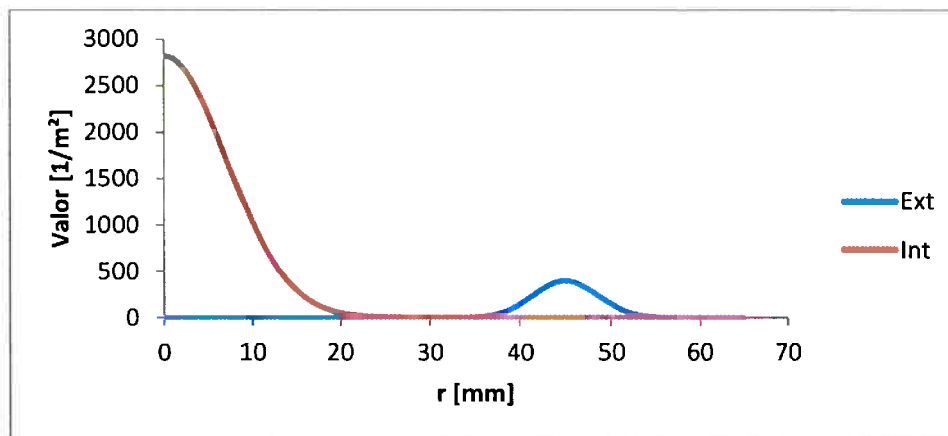


Figura 19: Distribuição de energia dos feixes.

Além desta condição são aplicadas as condições de emissividade térmica e fluxo de calor devido à evaporação e o efeito Marangoni nesta mesma superfície.

Pressão igual a zero,  $P = 0$  em um ponto arbitrário da superfície, esta pressão se refere a absoluta, como nenhuma das propriedades foi modelada como dependente da pressão, é uma boa aproximação para fases condensadas com variação de pressão menores que 1 atm, esta escolha não interfere na solução, mas é necessário definir um valor para algum ponto.

Na superfície curva inferior, que representa o contato com o cadinho de cobre, é aplicada a condição de temperatura fixa na temperatura de solidificação, pois se admite que sempre haja uma camada solidificada de espessura fina, menor que 1 mm. As condições para valores iniciais são velocidade igual a zero e pressão igual a  $P = p_g h$  e  $T = 2000$  K. Estas condições servem apenas para facilitar o processo de convergência para a solução e não tem qualquer efeito sobre o resultado.

A concentração inicial de fósforo é tomada como constante no banho e igual a  $3,3 \text{ mol / m}^3$ , o mesmo que 40 ppm.

Nas Figura 20 e Figura 21 se apresentam a malha e detalhe da malha para a condição de aquecimento central.



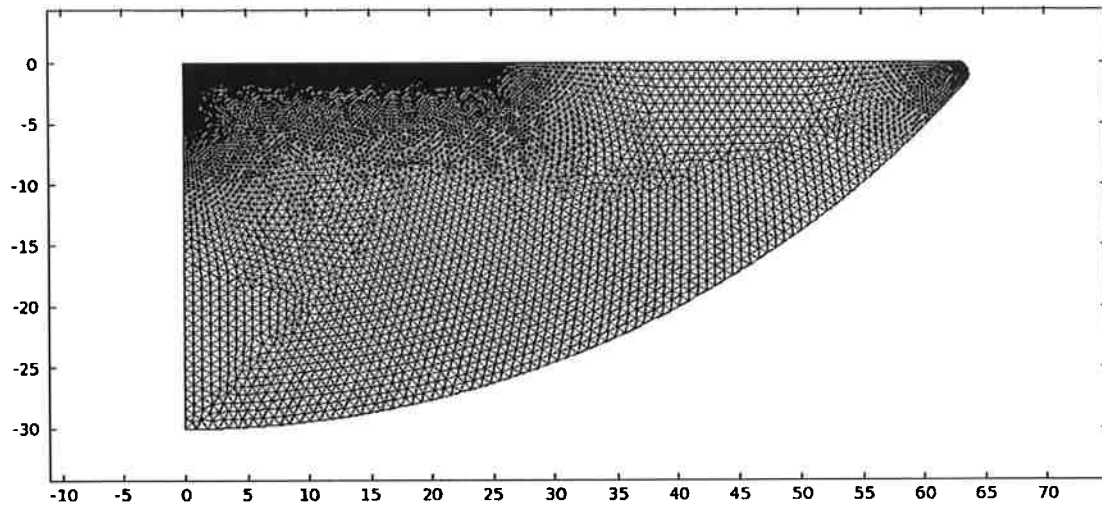


Figura 20: Malha utilizada para as simulações com aquecimento central.

A malha é construída com elementos triangulares com dimensões entre 0,8 e 0,1 mm e crescimento máximo com fator de 1,05 entre elementos sucessivos. Duas regiões recebem malha mais refinada, na região de incidência do feixe e na região da borda do lingote, regiões mais críticas onde o gradiente das variáveis é maior. A malha foi definida refinando-a até que não haja mais variação significativa do perfil das variáveis a serem resolvidas.

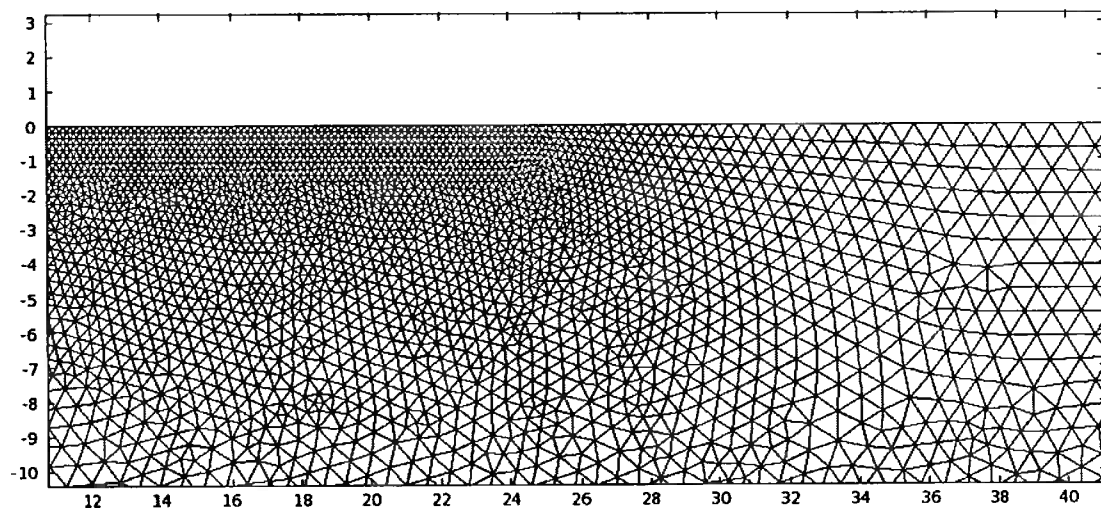


Figura 21: Detalhe da malha.

# Resultados e Discussão

## Simulações

Ao se verificar as taxas de evaporação encontraram-se taxas de evaporação muito mais altas do que as medidas, chegando-se, no caso do aquecimento central com 30 kW, a cerca de 5 kg por hora. Este resultado implica que, caso todo o resto do modelo esteja em ordem, a transferência de energia entre o feixe e o banho não tenha eficiência de 100%. Variando-se a eficiência até que as taxas de evaporação fossem mais próximas as dos experimentos chegou-se em uma eficiência do feixe de 40%

A eficiência de transferência do feixe parece depender muito da intensidade deste, sempre que este aumenta aquele diminui. Para o caso de aquecimento externo foi considerada eficiência igual a 100% chegando-se a taxas de evaporação condizentes com os ensaios.

A seguir se apresenta diagramas com temperatura, perfil de velocidades e concentração para simulações com 15 kW de aquecimento em forma de feixe no centro do banho, Figura 22, Figura 23, Figura 25. Temperaturas mais elevadas no centro e fluxo direcionado para as bordas são observadas. Temperatura máxima de 2200 °C e velocidade na superfície de 10 cm/s.

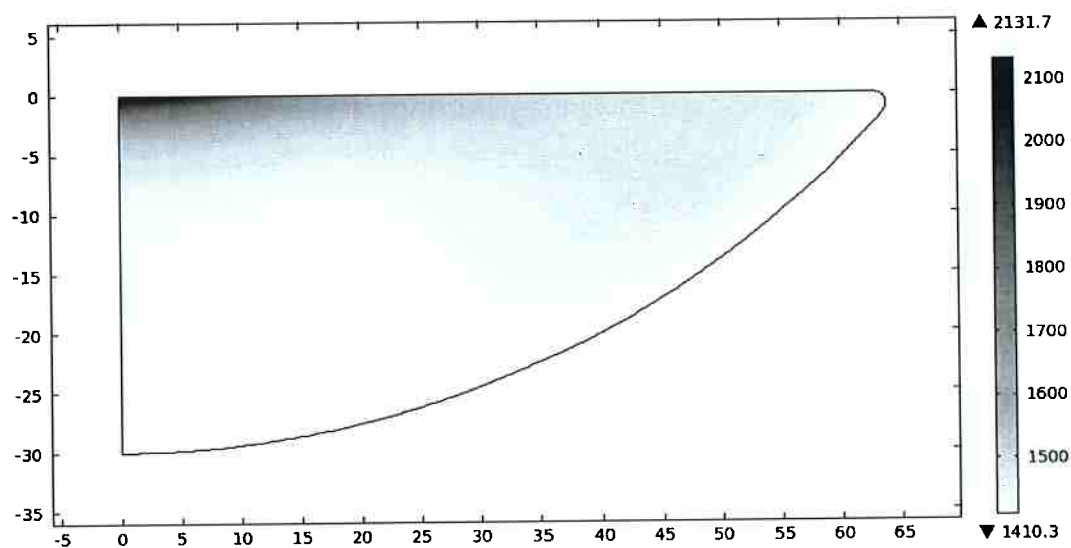


Figura 22: Perfil de Temperaturas [°C] na seção a 15 kW central.

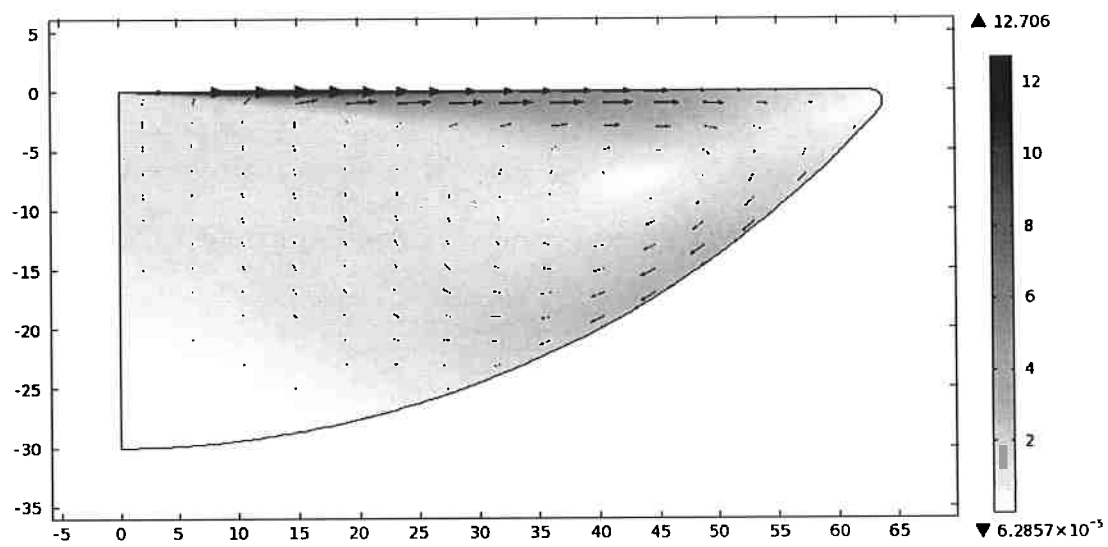


Figura 23: Campo de velocidades [cm/s] 15 kW central.

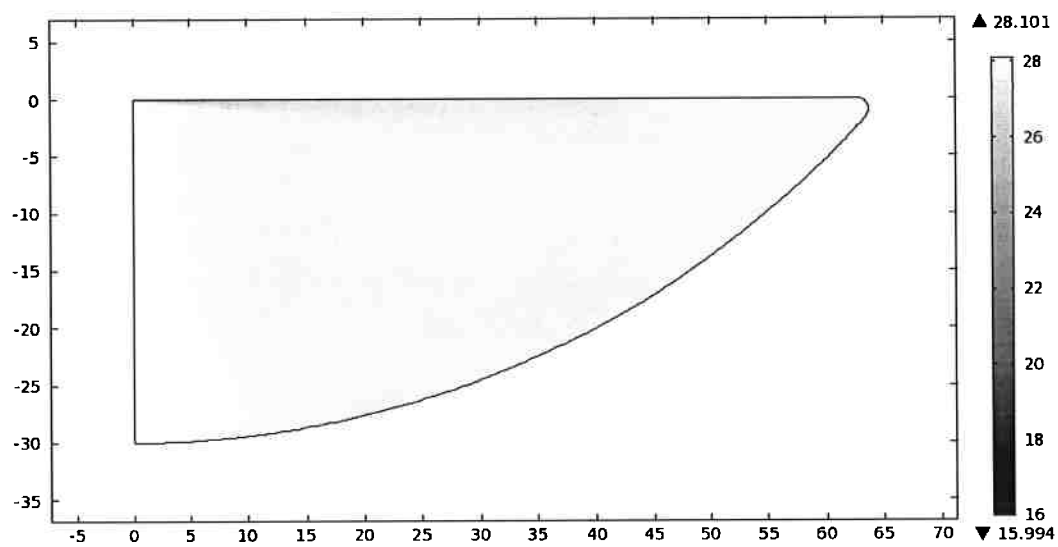


Figura 24: Perfil de Concentração [ppm] após 6 minutos.

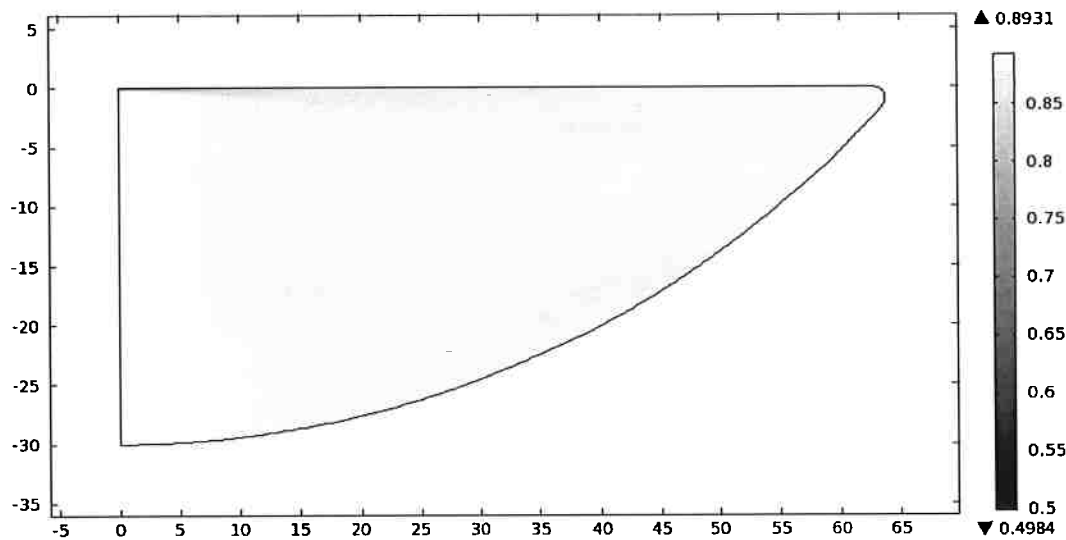


Figura 25: Perfil de concentração [ppm] após 60 minutos.

Percebe-se que o perfil de concentrações, Figura 24 e Figura 25 apesar de variar em escala absoluta, possui a mesma forma utilizando-se uma escala que acompanha o tempo. Esta condição, um estado onde  $c(t, x) = \exp(-k_{real}t)c_t(x)$  permite que se avalie a eliminação da concentração média pelo operador (103), que se aplica em (104):

$$k_{real}^P = \frac{\int_S J_P dS}{\int_V c dV} = 1,07 \cdot 10^{-3} s^{-1} \quad (103)$$

$$C_P^M = C_P^{M,0} \exp(-k_{real}^P t) \quad (104)$$

As integrais em (103) variam com o tempo, mas a razão entre elas é constante quando o sistema entra neste tipo de regime. Este coeficiente é sempre menor do que o caso em que se considera controle por evaporação livre e concentração homogênea (105):

$$k_{evap}^P = \frac{\int_S j dS}{V} = 1,25 \cdot 10^{-3} s^{-1} \quad (105)$$

O  $k_{evap}$ , dado em (105), depende apenas do perfil de temperatura superficial.

A perda de massa, parâmetro utilizado para dedução da eficiência de transferência de energia do feixe, é calculada por (106):

$$\dot{m}_{Si} = M_{Si} \int_S J_{Si}(T) dS \quad (106)$$

Que para este caso é.

$$\dot{m}_{si} = 41,5 \text{ [g/hora]} \quad (107)$$

Os resultados de simulação para 30 kW com o mesmo tipo de aquecimento são apresentados nas Figura 26, Figura 27, Figura 28. Os resultados são muito semelhantes aos apresentados para 15 kW, se diferenciando pelas maiores escalas e menores tempos de refino.

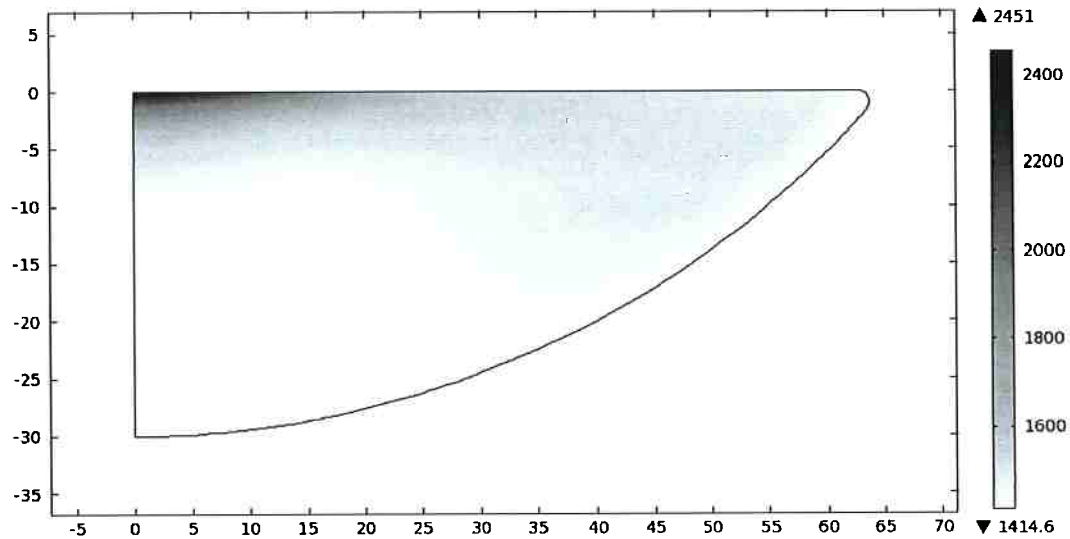


Figura 26: Perfil de Temperaturas [°C] na seção a 30 kW central.

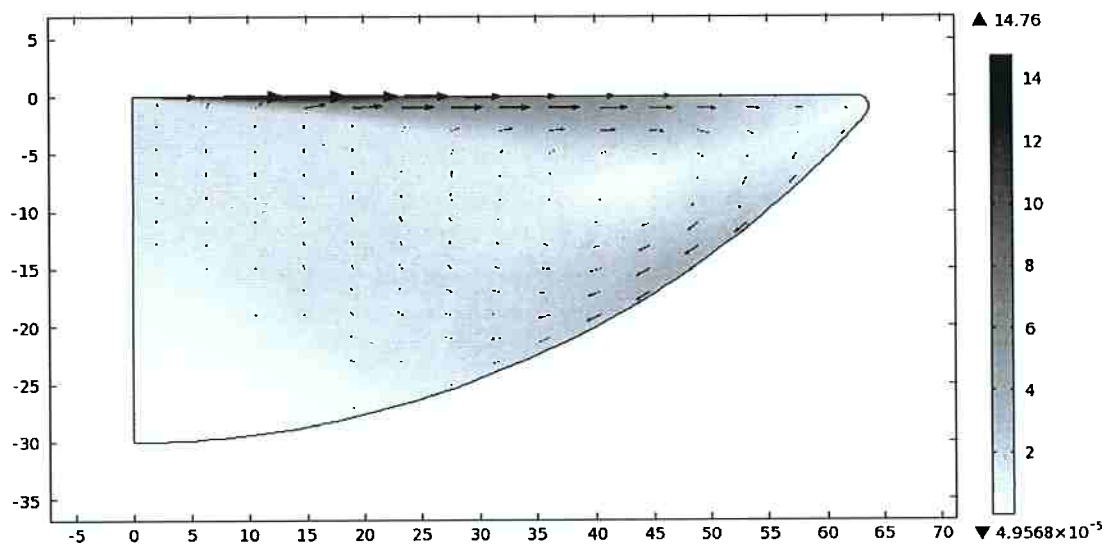


Figura 27: Campo de velocidades [cm/s] 30 kW central.

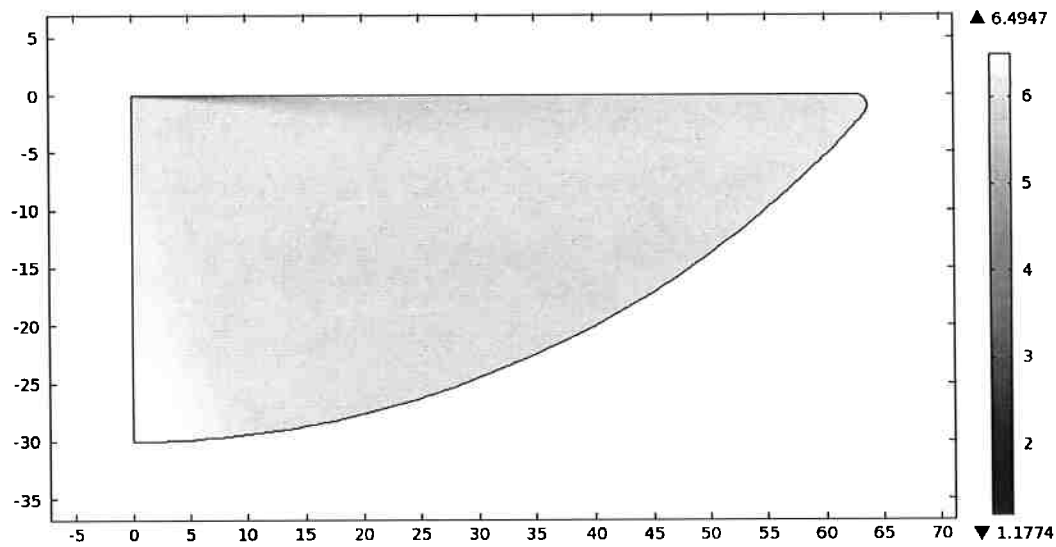


Figura 28: Perfil de Concentração [ppm] 30 kW após 6 minutos.

Os coeficientes calculados para estas condições:

$$k_{real}^P = 5,69 \cdot 10^{-3} s^{-1} \quad (108)$$

$$k_{evap}^P = 1,13 \cdot 10^{-2} s^{-1} \quad (109)$$

$$\dot{m}_{Si} = 397 [g/hora] \quad (110)$$

A taxa de evaporação para este caso é ainda superior a medida nos ensaios, um valor próximo da metade deste era esperado.

Os resultados para as simulações com potência de 15 kW na forma de um anel externo são apresentadas abaixo, nas Figura 29, Figura 30, Figura 31.

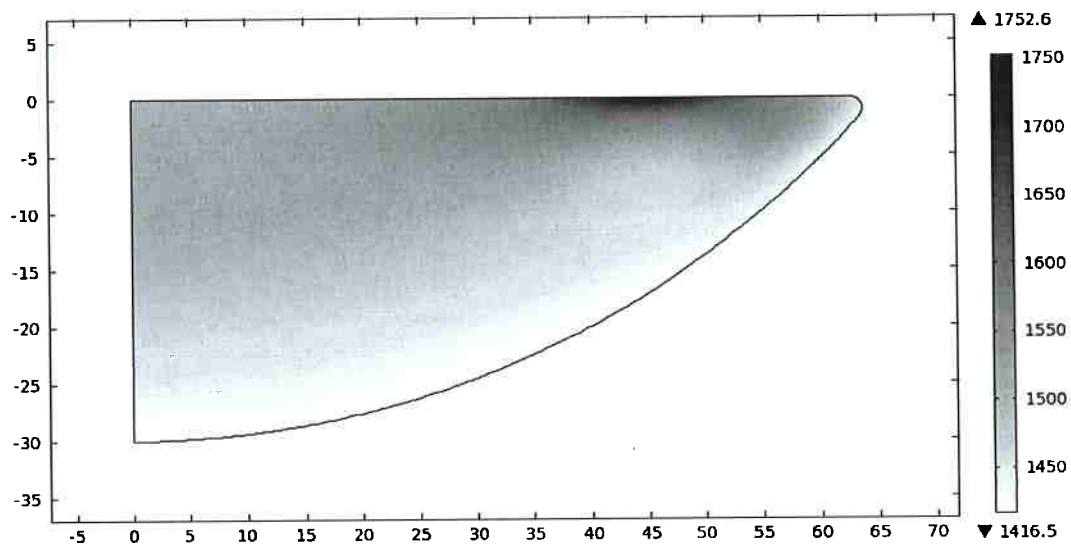


Figura 29: Perfil de temperatura para 15kW externo.

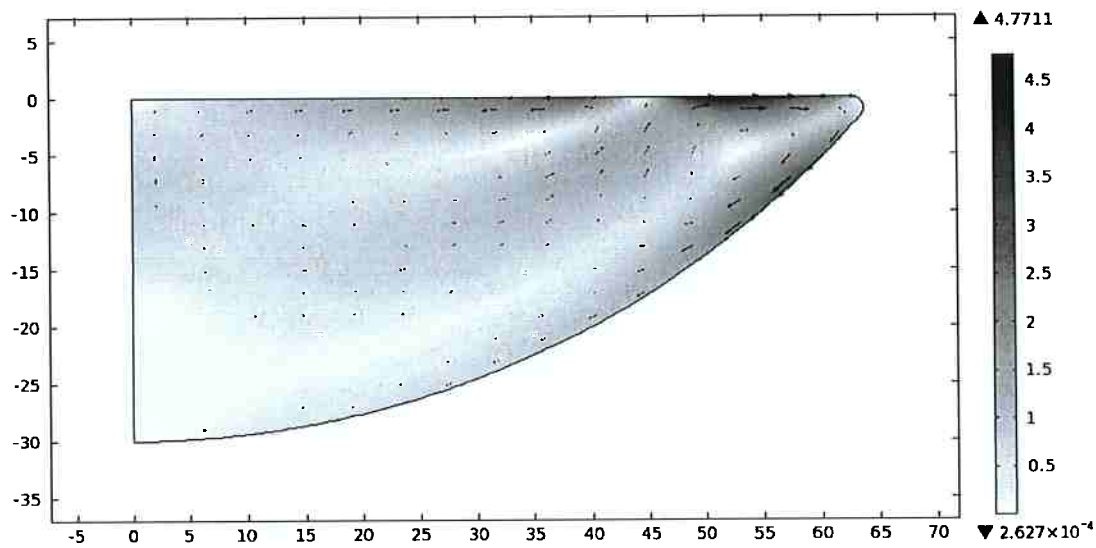


Figura 30: Perfil de velocidades para 15kW externo.

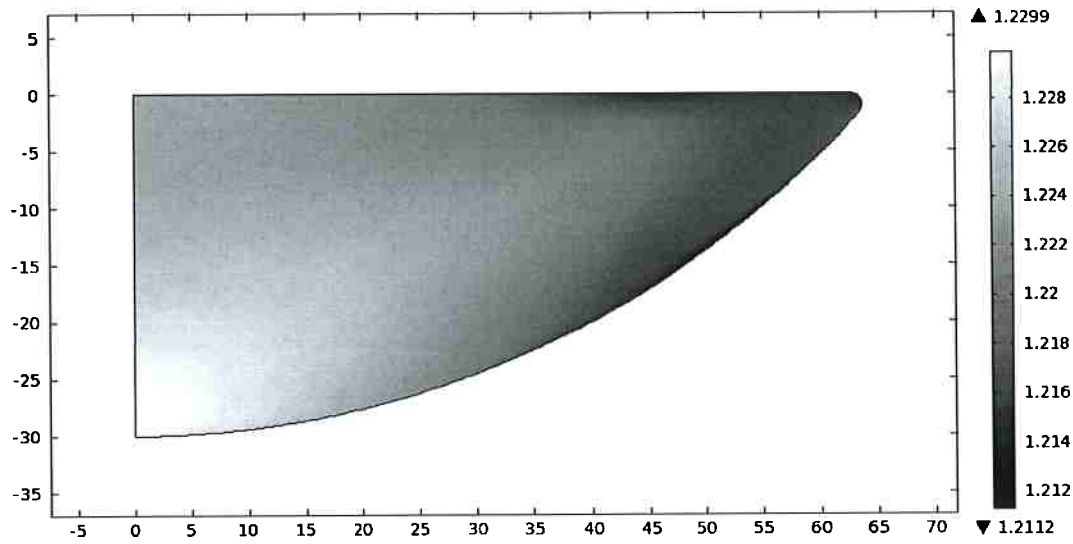


Figura 31: Perfil de concentração para 15kW externo após 60 minutos.

Com os mesmos coeficientes calculados:

$$k_{real}^P = 8,85 \cdot 10^{-4} s^{-1} \quad (111)$$

$$k_{evap}^P = 8,90 \cdot 10^{-4} s^{-1} \quad (112)$$

$$\dot{m}_{Sl} = 27,5 [g/hora] \quad (113)$$

Para aquecimento com 30 kW externo os resultados se apresentam nas Figura 32, Figura 33 e Figura 34.

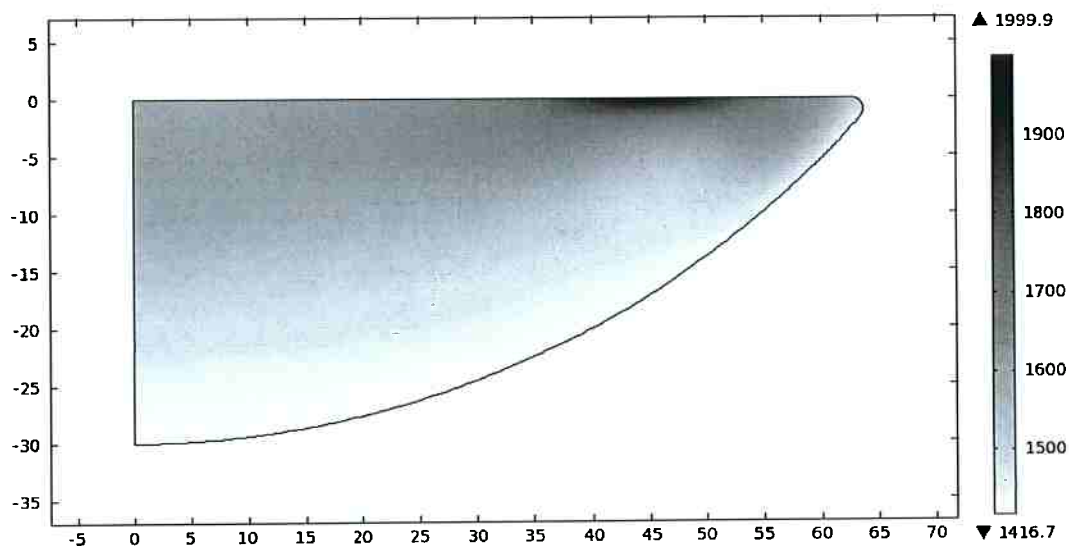


Figura 32: Perfil de Temperatura 30kW externo.



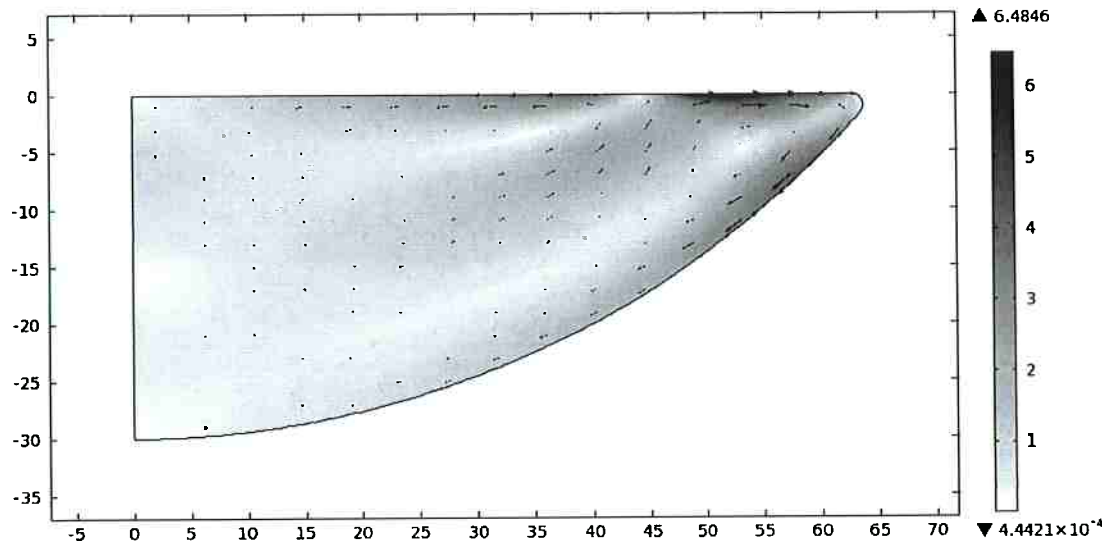


Figura 33: Perfil de Velocidades 30 kW externo.

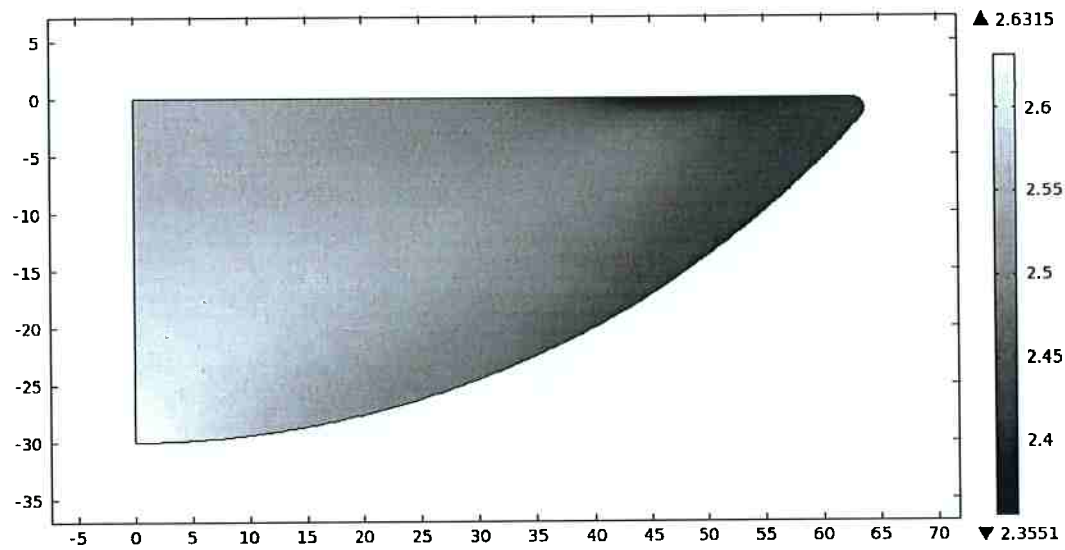


Figura 34: Perfil de Concentração apos 5 minutos.

$$k_{real}^P = 7,70 \cdot 10^{-3} s^{-1} \quad (114)$$

$$k_{evap}^P = 8,05 \cdot 10^{-3} s^{-1} \quad (115)$$

$$\dot{m}_{Si} = 261 [g/hora] \quad (116)$$

Na Figura 35 estão representadas as temperaturas superficiais dos diferentes ensaios, percebe-se a maior homogeneidade de temperatura para o aquecimento pelas bordas, e as maiores temperaturas dos ensaios com aquecimento central. Com estas curvas pode-se equacionar  $k_{evap}$ .

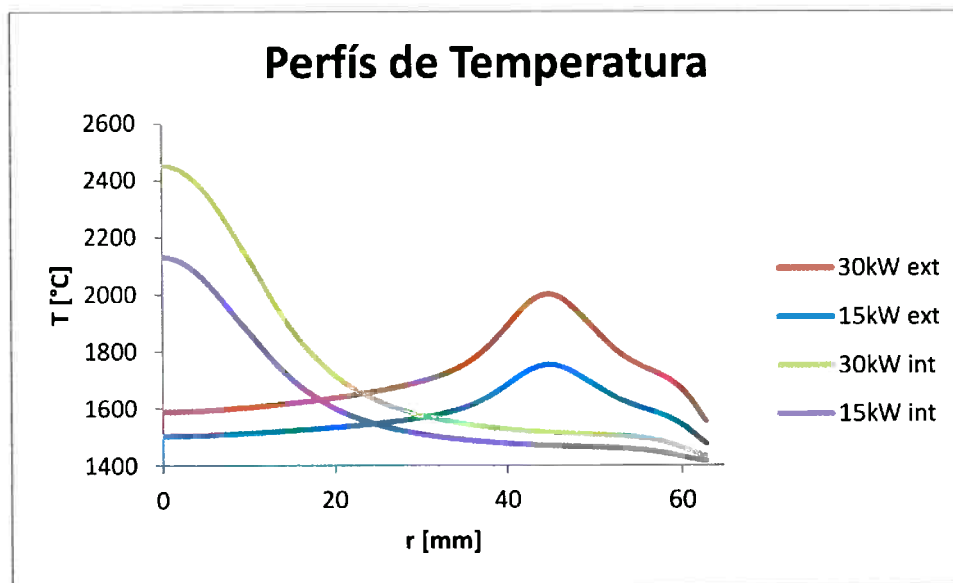


Figura 35: Curva de temperaturas superficiais para as condições apresentadas.

Na Tabela 3 estão os coeficientes cinéticos e taxas de evaporação das simulações.

Tabela 3: Resumo de resultados.

Condição	30kW interno	15kW interno	30kW externo	15kW externo
$k_{real}^P [s^{-1}]$	$5,69 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$7,70 \cdot 10^{-3}$	$8,85 \cdot 10^{-4}$
$k_{evap}^P [s^{-1}]$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$8,05 \cdot 10^{-3}$	$8,90 \cdot 10^{-4}$
$\dot{m}_{Sl} [hora/g]$	397	41,5	261	27,5

Como a velocidade superficial para as diversas condições apresentadas é razoavelmente próxima pode-se comparar a relação dos coeficientes da seguinte forma: As temperaturas são mais baixas e mais uniformes para os casos com aquecimento em forma de anel, decorrendo que os dois coeficientes calculados são muito próximos, ou seja, a agitação do banho consegue fornecer fluxo suficiente para acompanhar a evaporação de fósforo. No caso de aquecimento central o transporte do contaminante para o centro, onde ocorre a maior parte de sua evaporação, não é eficaz o suficiente gerando maior diferença entre os coeficientes.

Na Figura 36 se apresentam as curvas cinéticas calculadas a partir dos coeficientes cinéticos  $k_{real}^P$ 's.

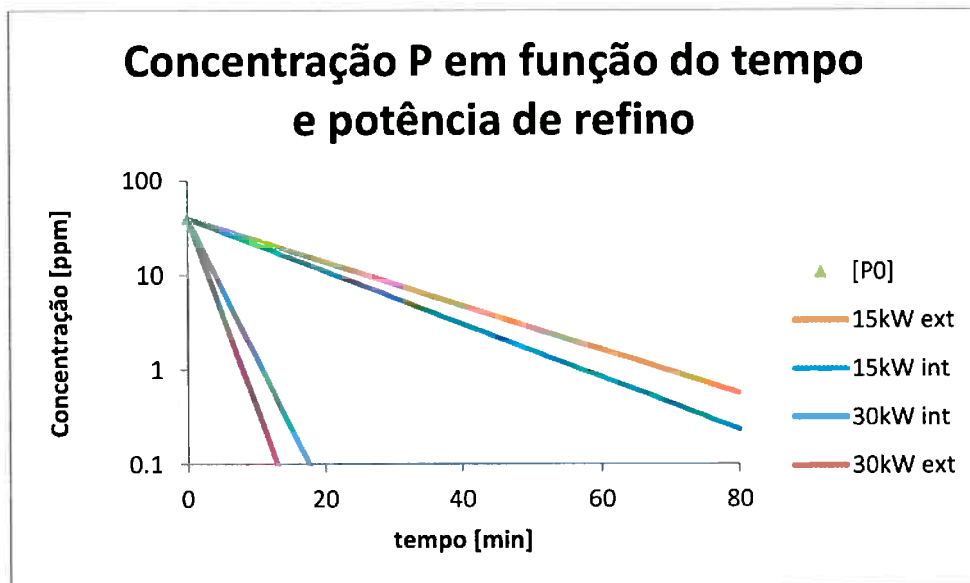


Figura 36: Curvas cinéticas das simulações.

Com o perfil de temperaturas é possível calcular o gradiente de temperatura na borda do cadinho de cobre, dado por  $G_l [K/m] = \nabla T \cdot \mathbf{n}$ , representado na Figura 37 para a condição de 15kW interno já mostrada, com a temperatura na borda  $T_b$  fixa, e para uma segunda condição onde se aplica um coeficiente  $h_b = 180 [W/(m^2 K)]$  de transferência de calor entre o banho e o cadinho. Este coeficiente supõe uma resistência de transmissão de calor na interface e uma distribuição de calor descontínua dada pela equação (117):

$$q = h(T - T_{ext}) \quad (117)$$

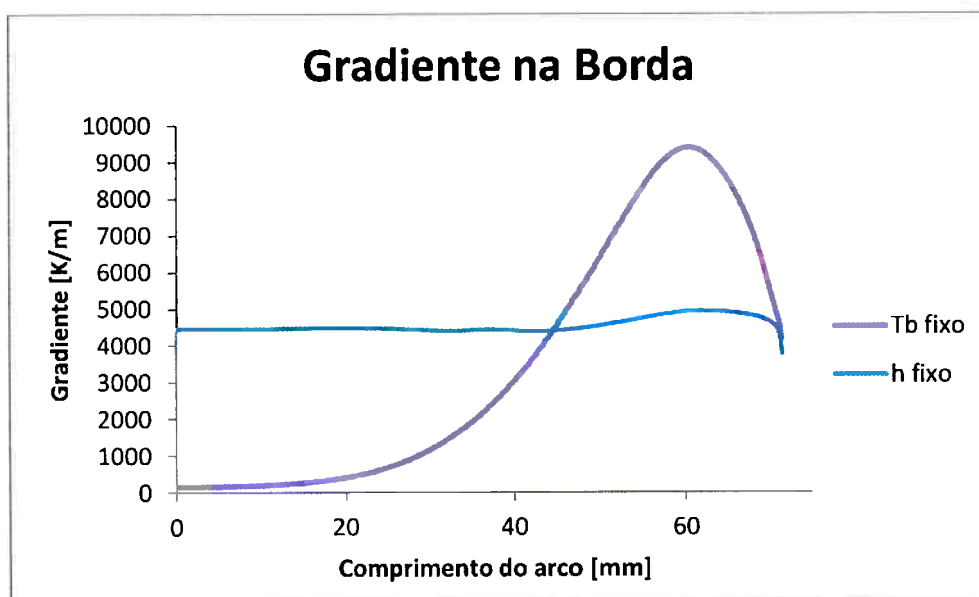


Figura 37: Gradiente de temperatura na borda [K/m].

Percebemos que para a condição  $T_b$  fixa o gradiente no centro da borda cai chegando a um valor de 150 K/m valor menor que as condições de OLIVEIRA [28], mas que para o caso com  $h_b$  fixo o gradiente se mantém próximo a 4500 K/m, dez vezes maior do que naquele estudo.

O perfil de temperatura para  $h_b = 180 [W/(m^2K)]$  é mostrado na Figura 38, este perfil como as outras condições de refino, são muito próximas ao caso com  $T_b$  fixa.

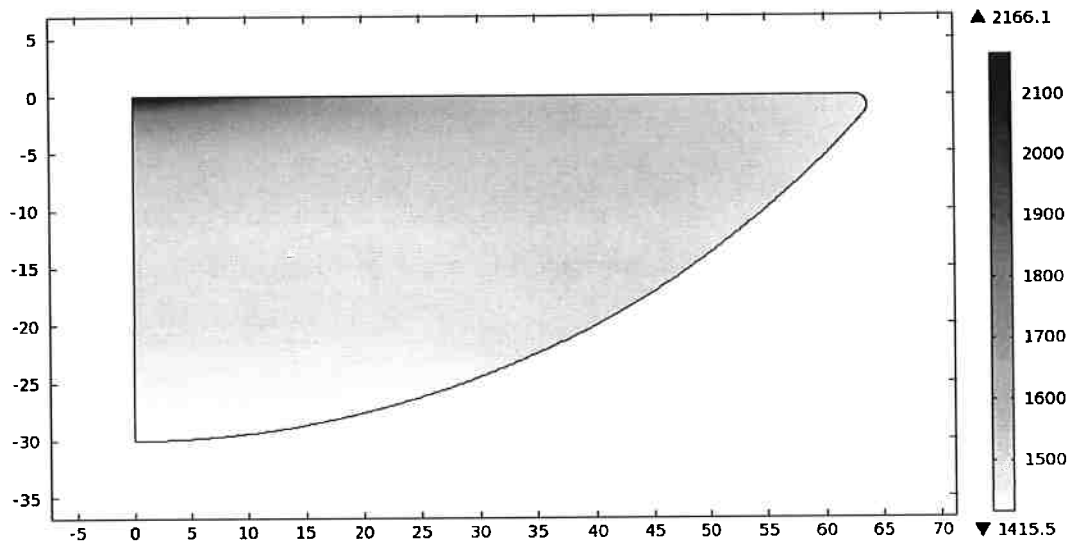


Figura 38: Perfil de temperatura [°C] com  $h = 180 W/m^2K$  na interface com cadinho.

Considerando que a temperatura externa seja 300K, para o caso com  $T_b$  fixa o coeficiente de transferência de calor para esta condição nada mais é do que a multiplicação do gradiente na borda por um fator constante. O resultado é apresentado na Figura 39. Percebemos que o valor de  $180 W/m^2K$  é próximo à média da curva.

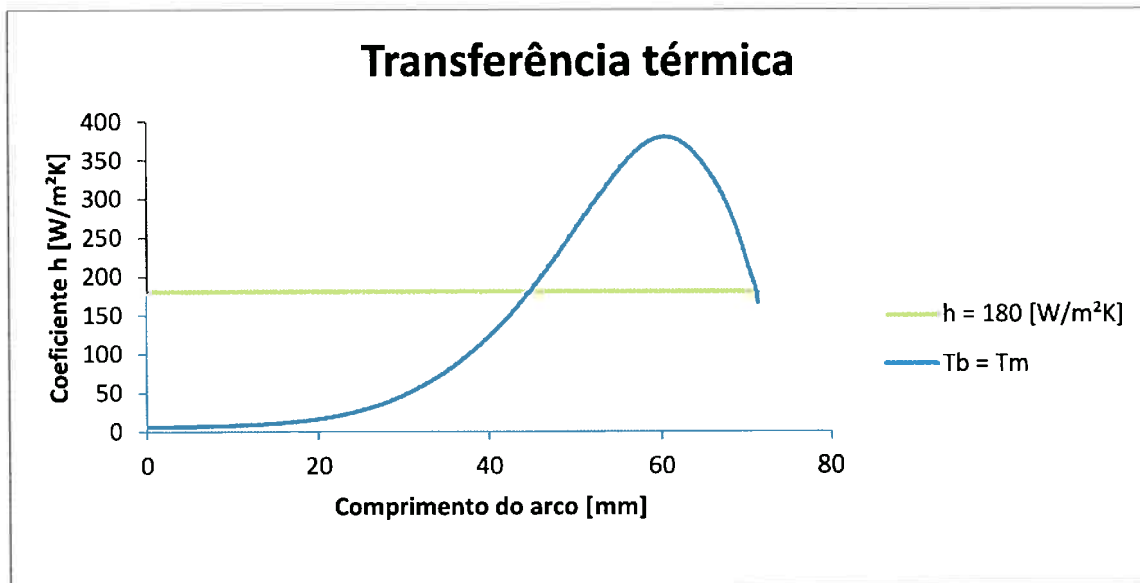


Figura 39: Coeficiente de transferência de calor para  $T_b$  fixa.

Estes resultados permitem concluir que este coeficiente não altera dentro de certos limites as condições de transporte do banho, mas tem papel importante na definição do gradiente de temperatura na borda do cadinho.

O gradiente na frente de solidificação nos ensaios feitos por OLIVEIRA [28] tinham valor médio de 340 K/m, neste estudo bons resultados de macrossegragação foram obtidos com 10  $\mu\text{m/s}$  para material de grau metalúrgico, com completo desaparecimento de intermetálicos, com a seguinte relação  $G_l/u = 3,5 \cdot 10^7 \left[ \frac{\text{Ks}}{\text{m}^2} \right]$ .

Analisando-se a Figura 37 notamos que para o aquecimento central com  $T_b$  fixa o gradiente de temperatura no centro da borda é da ordem de 150 K/m, chegando a um máximo de 9000 K/m mais próximo as laterais. No caso com  $h_b$  fixo o gradiente é quase constante e igual a 4500 K/m.

Nos ensaios a solidificação dos lingotes com melhores resultados se dá em aproximadamente 5 minutos, tomando o comprimento de solidificação como a altura do lingote, 30 mm, temos uma velocidade de 100  $\mu\text{m/s}$ . Desta forma temos um coeficiente  $G_l/u$  que varia entre 0,15 e  $9,00 \cdot 10^7 \left[ \frac{\text{Ks}}{\text{m}^2} \right]$  para a condição de  $T_b$  fixa, ou seja condições que variam de não favoráveis a favoráveis a partir do centro da borda inferior até a lateral. No entanto,  $G_l/u = 4,5 \cdot 10^7 \left[ \frac{\text{Ks}}{\text{m}^2} \right]$  para  $h_b$  fixo, condição superior aos melhores resultados de OLIVEIRA [28]. Em ensaios mais recentes a medição das condições de forma mais segura

aponta um coeficiente  $G_l/u = 7,0 \cdot 10^7 \left[ \frac{Ks}{m^2} \right]$  para as condições de OLIVEIRA [28], mesmo assim são valores próximos aos obtidos com  $h_b = 180 [W/(m^2K)]$ .

Como mostrado na próxima seção o refino por solidificação direcional parece acontecer. Isto pode significar que a condição de contorno mais adequada seja a com  $h_b$  fixo, ou mesmo como uma função de  $T$ . No entanto, para se chegar a valores mais realísticos são necessários ensaios com o objetivo de se avaliar a interface, como medições de temperatura no cadinho e no banho e aplicação de modelamento reverso e avaliações da camada solidificada na borda.

## Experimentos

Os botões obtidos têm o seguinte aspecto geral, Figura 40, quando solidificados de forma controlada



Figura 40: Aspecto do botão com solidificação controlada.

Quando não solidificados de forma controlada, Figura 41.



**Figura 41: Aspecto de lingote se solidificação controlada.**

A superfície do botão representa o modo de solidificação do lingote, quando a fonte de calor é cortada de forma brusca, a solidificação é dendrítica e a superfície fica com este aspecto rugoso. No caso de uma solidificação controlada, com a fonte de calor sendo reduzida de forma constante (cerca de 3 kW / min) a superfície de solidificação é plana gerando aspecto polido sendo possível visualizar os anéis de evolução da solidificação.

O mesmo efeito se pronuncia na última zona de solidificação (um rechupe invertido), que no primeiro caso se espalha por uma direção radial do lingote e no segundo é concentrado numa única região.

Na Figura 42 e Tabela 4 pode se observar a evolução da descontaminação de fósforo do silício, o limite de detecção é de 3 ppm para este contaminante, ou seja, muito provavelmente as concentrações estão menores que 1 ppm nos ensaios a 30kW. Sobrepostos aos resultados estão as curvas de desfosforação das simulações, é possível observar boa concordância entre ensaios e simulação para as potências menores, e para potências maiores os resultados parecem concordar pois os pontos reais estão mais próximos às curvas.

Foi feito um último ensaio em potência de 30 kW com tempo de refino de 15 minutos, mas a análise química não foi feita a tempo, outros ensaios não foram possíveis de serem feitos por causa de falhas no equipamento.

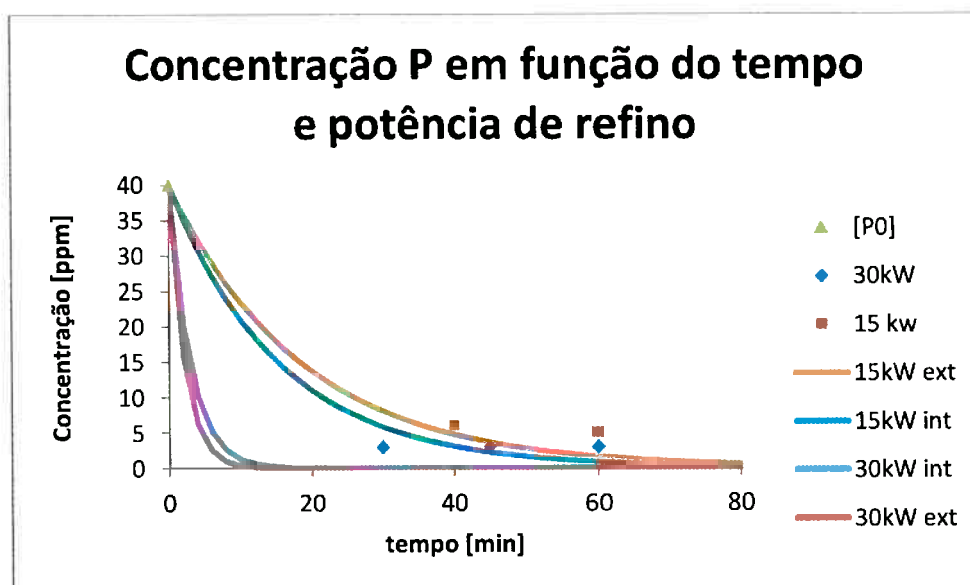


Figura 42: Refino de fósforo.

Tabela 4: Dados sobre a eliminação de fósforo (erro da ordem de 20%).

Corrida	7	8	9	10	11
Potência / kW	28	15	16	25	30
t / min	45	40	60	30	60
[P] / ppm	3	6	5	3	3

[P0] = 40 ppm
---------------

Macrografias de seção polida e atacada com soda cáustica em ebulição foram feitas dos lingotes, Figura 43 e Figura 44. Analisando-as se observa que no caso de solidificação controlada só existe uma frente de solidificação, que na medida em que a intensidade do feixe diminui se aproxima cada vez mais do ponto de incidência.





**Figura 43: Macrografia do botão com controle de solidificação.**

No segundo caso, Figura 44, duas frentes de solidificação aparecem, uma extraindo calor do fundo, pelo contato com o cobre e uma por cima pela emissão de radiação para o forno. Estas duas frentes se encontram no centro do botão. Este tipo de solidificação é prejudicial para o efeito de segregação de contaminantes pois aprisiona os contaminantes no centro do botão.



**Figura 44: Macrografia do botão sem controle de solidificação.**

No caso do lingote com superfície lisa é possível atacar e observar os grãos na superfície superior do lingote, Figura 45, claramente os grão tem direção radial para o último ponto de solidificação.



Figura 45: Aspecto superficial do botão.

Na Tabela 5 estão apresentadas as composições médias dos lingotes, analisadas por meio de um corte de uma seção angular, ou seja, um corte que represente a média do botão. As operações de preparação das amostras podem ser fontes de contaminação, como para a contaminação por cobalto. Na Tabela 6 estão representadas as condições dos ensaios.

Tabela 5: Concentrações médias dos botões e no material de partida [ppm] (erro da ordem de 20%).

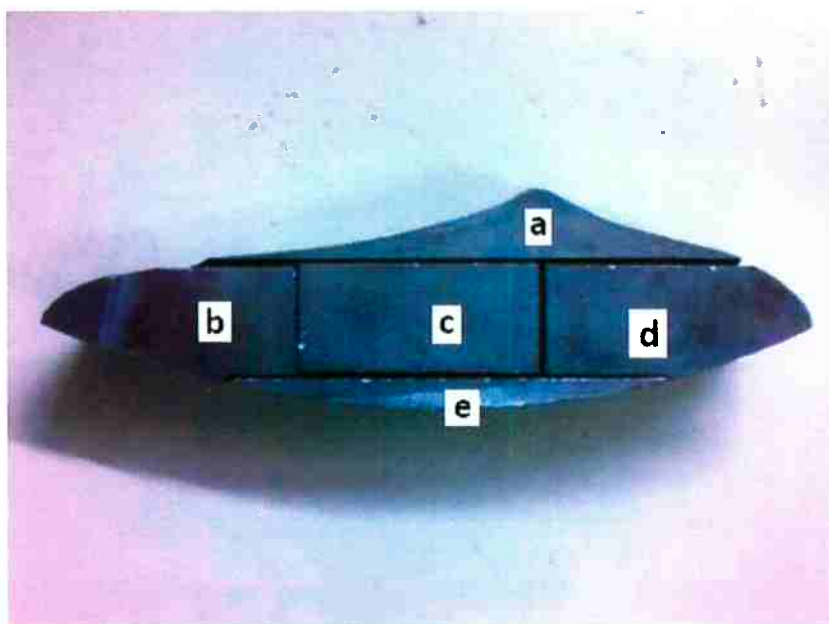
	B	Mn	Ca	P	Fe	Cr	Ni	Ti	Mg	Na	Zr	Zn	V	Cu	Al
<b>Pó</b>															
<b>Lixiviado</b>	10	<1	6	40	340	<3	16	<3	<0,5	3	3	<1	<2	1,2	17
<b>7</b>	6	<1	<1	<3	186	<3	<1	65	<0,5	4	2	<1	16	1,2	8
<b>8</b>	10	1,2	180	6	3	4	16	<3	<0,5	4	1	2	<2	15	8
<b>9</b>	14	<1	<1	5	9	<3	260	3	<0,5	6	<1	5	<1	<1	2
<b>10</b>	10	<1	15	<3	10	<3	4	5	<0,5	7	<1	<1	<2	<1	12
<b>11</b>	11	<1	<1	<3	<1	<3	<1	<3	<0,5	3	<1	<1	<2	<1	1,5

Tabela 6: Dados sobre as corridas (erro da ordem de 20%).

Corrida	7	8	9	10	11
Potência / kW	28	15	16	25	30
t / min	45	40	60	30	60

No botão da corrida 11 o corte não deve ter passado pela região de precipitação de impurezas, neste caso as análises químicas não detectaram contaminantes. Como mostrado na Tabela 7 esta região possui grande quantidade de contaminantes.

A seguir, Figura 46, está o esquema de corte de amostras para análise por espectroscopia ICP. Este é o esquema de corte pretendido para todas as amostras, mas como os botões são pequenos alguns tiveram de ter menos cortes. A nomenclatura de cada amostra enviada para a análise é seguida a partir do topo com a letra "a" e prossegue de cima para baixo sem importar o sentido radial.



**Figura 46:** Corte de seção padrão.

São apresentadas as composições dos cortes na Figura 47 e de forma especificada na Tabela 7. Ressalta-se que o controle de solidificação aumentou dos primeiros ensaios para os últimos e isto se reflete na maior segregação dos contaminantes para as posições superiores, com identificação "a" e de que os valores somados são, principalmente nos últimos ensaios, os limites de detecção. O resultado da corrida numero 11 apresenta os melhores resultados com as medições na parte inferior do lingote quase todas abaixo do limite de detecção.

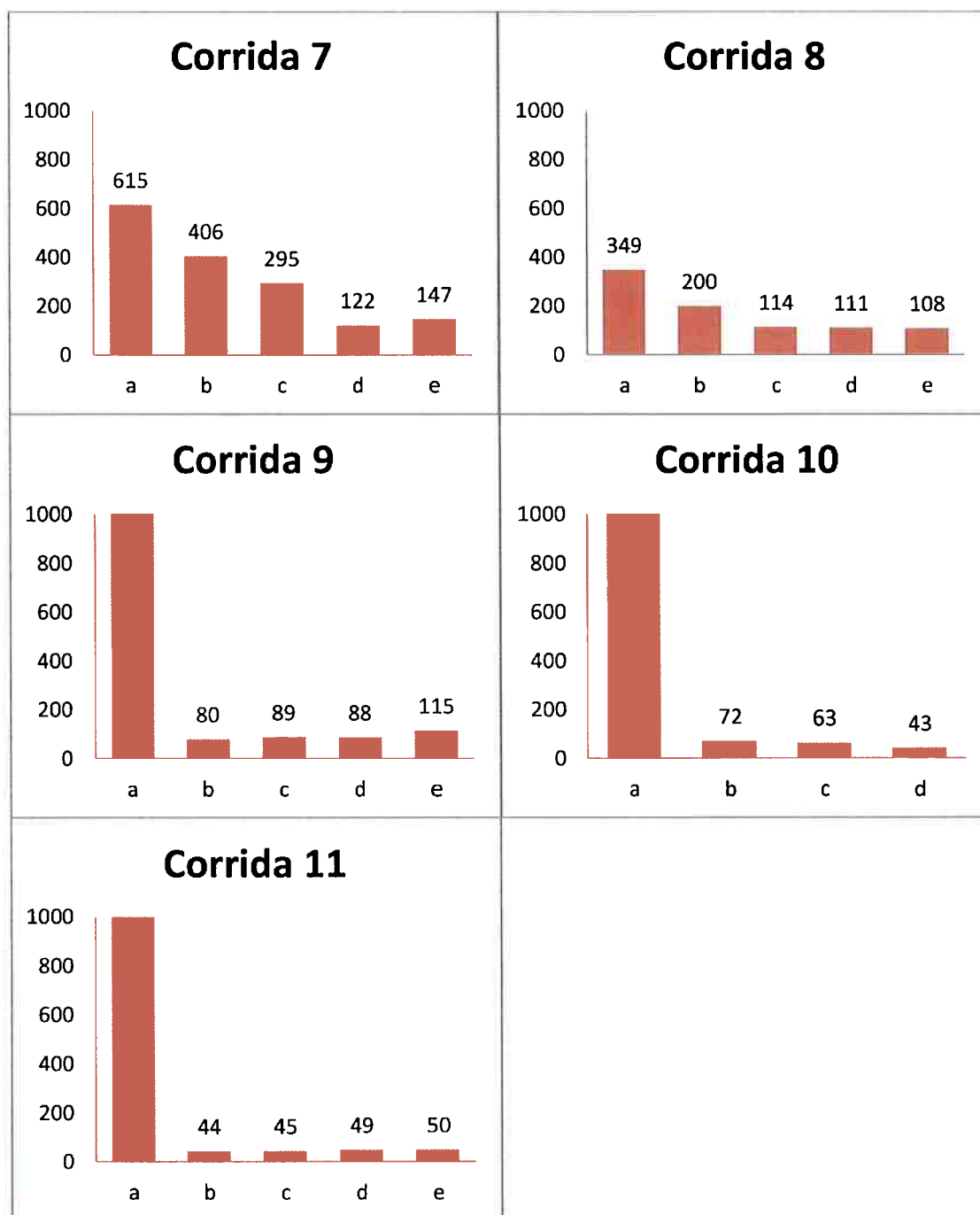


Figura 47: Concentração Total de Impurezas por corte [ppm] (erro da ordem de 20%).

Tabela 7: Concentração dos elementos nos cortes [ppm] (erro da ordem de 20%).

	B	Mn	Ca	P	Fe	Cr	Ni	Ti	Mg	Na	Zr	Zn	V	Cu	Al	Ba	Co	Total de Impurezas
7-a	15	2	3	9	223	8	32	172	<0,5	5	36	4	48	31	14	<3	10	<615
7-b	12	<1	<1	8	157	6	21	104	<0,5	4	27	4	32	12	6	<3	8	<406
7-c	16	<1	16	8	94	4	36	57	<0,5	4	13	5	15	8	4	<3	11	<295
7-d	15	<1	4	8	17	3	35	8	<0,5	5	2	5	3	1	<1	<3	11	<122
7-e	16	<1	35	9	10	3	36	5	<0,5	4	<1	9	2	<1	<1	<3	11	<147
8-a	15	<1	7	8	116	5	33	98	<0,5	4	15	5	17	9	3	<3	10	<349
8-b	14	<1	<1	7	70	3	20	48	<0,5	4	7	3	7	3	<1	<3	8	<200
8-c	18	<1	<1	9	9	4	39	<3	<0,5	4	<1	6	<2	<1	<1	<3	12	<114
8-d	17	<1	2	8	8	3	38	<3	<0,5	5	<1	6	<2	<1	<1	<3	12	<111
8-e	14	<1	2	13	17	<3	26	7	<0,5	4	1	4	<2	<1	2	<3	8	<108
9-a	16	<1	<1	5	5000	56	47	2600	<0,5	5	720	4	918	12	14	<3	11	<9413
9-b	12	<1	<1	5	5	<3	26	<3	<0,5	5	<1	3	<2	<1	<1	<3	8	<80
9-c	12	<1	<1	5	15	<3	22	5	<0,5	4	2	3	3	<1	<1	<3	8	<89
9-d	14	<1	<1	6	11	4	24	<3	<0,5	4	<1	2	3	<1	<1	<3	9	<88
9-e	19	<1	<1	9	9	3	40	<3	<0,5	4	<1	6	<2	<1	<1	<3	12	<115
10-a	21	1	<1	7	630	12	21	307	<0,5	4	64	6	84	15	<1	<3	13	<1190
10-b	12	<1	<1	4	4	<3	21	<3	<0,5	4	<1	3	<2	<1	<1	<3	8	<72
10-c	10	<1	<1	4	4	<3	17	<3	<0,5	4	<1	2	<2	<1	<1	<3	6	<63
10-d	7	<1	<1	<3	8	<3	<1	<3	<0,5	5	<1	<1	<2	<1	<1	<3	2	<43
11-a	19	<1	<1	4	1001	9	23	184	<0,5	5	401	3	30	89	<1	<3	8	<1782
11-b	11	<1	<1	<3	5	<3	<1	<3	<0,5	5	<1	<1	<2	1,2	<1	<3	<3	<44
11-c	11	<1	<1	<3	4	<3	3	<3	<0,5	4	<1	<1	<2	<1	<1	<3	<3	<45
11-d	10	<1	<1	<3	<3	<3	8	<3	<0,5	4	<1	<1	<2	<1	<1	<3	4	<49
11-e	8	<1	5	<3	10	<3	<1	<3	<0,5	4	<1	<1	<2	<1	<1	<3	<3	<50

Podemos perceber segregação de quase todos os contaminantes principalmente Fe, Ti, Zr, V, Cr, elementos presentes no pó lixiviado Tabela 5, em concentração alta para o ferro cerca de 350 ppm e da ordem de 3 ppm para os outros. Todos estes elementos possuem coeficiente de segregação alto, Tabela 1, e suas concentrações aumentam muito principalmente se a região analisada for exatamente a região onde ocorreu a precipitação, ou uma região posterior.

Como de se esperar B e P não segregam, B se mantém presente em todos os cortes dos lingotes com concentração média de 10 ppm o que significa que não houve mudança alguma. Quando não ocorre eliminação completa de P este se mostra presente em todos os cortes.

Como mostrado em na Figura 12 Al é um elemento com coeficiente  $\alpha$  maior que 1, passível de eliminação por evaporação, em temperaturas de 1700 °C se elimina 90% em 20 minutos como mostrado em [22], além disto, também possui coeficiente de segregação alto e é segregado para a última região de solidificação.

O Co, presente em quase todas as amostras, deve ser proveniente de contaminação durante a moagem do material feita em moinho de liga de cobalto e carvão de tungstênio.

# Conclusões

As principais conclusões deste trabalho proveniente dos ensaios realizados foram:

- Ocorre segregação de contaminantes por segregação durante a solidificação. Sendo que os elevados gradientes de temperatura podem explicar esta ocorrência.
- É possível se chegar a um material com baixo nível de impurezas (menores que 50 ppm).
- Em particular o fósforo é facilmente eliminado para níveis menores do que 3 ppm em tempos menores que 30 minutos para a condição de 30 kW em um botão de 500 g.
- Perdas de massa por volta de 20% são esperadas.
- Ocorre eliminação por volatilização e segregação para a última zona de solidificação de alumínio.
- Boro permanece no material, sendo o contaminante remanescente mais crítico para as etapas posteriores de refino.

Por meio das simulações e modelamentos realizados pode-se concluir:

- As condições de escoamento do banho são turbulentas.
- As condições de transferência de calor e escoamento geram perfil de temperaturas no banho bem acentuadas principalmente na superfície.
- As condições de eliminação de fósforo e a taxa de vaporização de silício são muito influenciadas pela potência e forma do feixe
- O decaimento de fósforo segue o de uma reação de primeira ordem.
- De forma geral para as potências de 30kW espera-se que a eliminação de fósforo num botão de 500 g até níveis de 0,1 ppm se dê entre 15 e 20 minutos.
- Nas mesmas condições para potências de 15kw espera-se necessário 2 horas.
- O gradiente de temperatura, encontrado nas simulações com a suposição de temperatura fixa na borda, não é favorável a solidificação direcional enquanto que

para o caso de transferência térmica fixa a condição é favorável, indicando que esta deva ser uma condição de contorno mais próxima da real.

- A cinética de refino a vácuo é controlada principalmente pela temperatura superficial. Para o caso em que o feixe é de 30 kW interno, ou seja, nos experimentos com maior intensidade de aquecimento, o controle passa a depender mais do transporte no interior do banho.

Como proposta para trabalhos futuros propõe-se a realização de ensaios para avaliação do refino de fósforo, empregando tempos de refino entre 10 e 20 minutos.



# Referências

- [1] MAUÉS, Jair Arone **Comparação de Fontes Primárias para Geração de Energia Elétrica no Brasil baseada em Conceito de Risco**, Tese de Doutorado, Puc-Rio 2008.
- [2] EPIA - European Photovoltaic Industry Association Global, **Market Outlook for Photovoltaics Until 2014**, Maio 2010. Disponível em: <http://www.epia.org/> acessado em dezembro de 2010.
- [3] CSGS U.S. Geological Survey, Silicon 2011 annual publication disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silicon/>.
- [4] [http://www.greenrhinoenergy.com/solar/industry/ind\\_01\\_silicon.php](http://www.greenrhinoenergy.com/solar/industry/ind_01_silicon.php), setembro de 2011.
- [5] WODITSCH, Peter; KOCH, Wolfgang **Solar grade silicon feedstock supply for PV industry** Solar Energy Materials & Solar Cells 72 (2002) 11–26.
- [6] MORITA, K.; MIKI, T. **Thermodynamics of solar-grade-silicon refining**, Intermetallics 11 (2003) 1111–1117, Elsevier.
- [7] CIFTJA, Arjan; ENGH, Thorvald Abel; TANGSTAD, Merete **Refining and Recycling of Silicon: A Review**, Norwegian University of Science and Technology.
- [8] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – Relatório Técnico 37 **Perfil Do Quartzo** Consultor Emílio Lobato Projeto De Assistência Técnica Ao Setor De Energia. SGM, BIRD Agosto 2009.
- [9] JACKSON, Kenneth A. **Silicon Devices: Structures and Processing** Wiley-VHC 1998 Alemanha.
- [10] HERRMANN, H.; HERZER H.; SIRTIL, E. **Modern Silicon Technology**, Advances in Solid State Physics, Wiesbaden, friedrich Vieweg and Sohn, 1975, p 279-315.
- [11] SZE, S.M, **VLSI technology**, Cingapura, McGraw-Hill International Book Company, 1983, p420.

- [12] **ALD Processes and Furnaces**, Electron Beam Melting (EB), disponível em : [www.ald-vt.de](http://www.ald-vt.de). Setembro de 2011.
- [13] POWELL, Adam Clayton, **Transport Phenomena in Electron Beam Melting and Evaporating**, MIT, 1992.
- [14] TAKAGI, Ken'Ichiro **Observations on electron beam melting of titanium and its alloy**, Tese de Mestrado, The University of British Columbia, 1984.
- [15] TRIPP, David William, **Modelling power transfer in electronbeam heating of cylinders**, , Tese Parcial para Doutorado, The University of British Columbia, 1984.
- [16] [http://www.tu-dresden.de/mwlr/old/tfd\\_old/ik/engl\\_c3.html](http://www.tu-dresden.de/mwlr/old/tfd_old/ik/engl_c3.html). Setembro de 2011
- [17] CONTE, R. A. **Interação Metal-Gás no Refino de Nióbio**, Tese de Mestrado, Unicamp, 1984.
- [18] ATKINS, Peter; PAULA, Julio De **FÍSICO-QUÍMICA** 8e. LTC 2008.
- [19] POIRER, D. R.; GEIGER, G. H. **Transport Phenomena in Materials Processing** TMS 1994.
- [20] OLETTE, Michel **Vacuum Distillation of minor Elements from Liquid Ferrous Alloys**, Physical Chemistry of Process Metallurgy Part 2. G. R. St. Pierre, ed. ,Interscience, New York , NY, 1961, p. 1065-87.
- [21] MIKI, Takahiro; MORITA, Kazuki; SANO, Nobuo, **Thermodynamics of phosphorus in molten silicon**, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, Volume 27, Number 6, pp 937-941.
- [22] WANG Qiang, DONG Wei, TAN Yi, JIANG Dachuan, ZHANG Cong, PENG Xu **Impurities evaporation from metallurgical-grade silicon in electron beam melting process**.
- [23] HEIPLE, C. R; ROPER, J. R. Weld. J., 61: 97s, 1982.
- [24] KOU, Sindo **Welding Metallurgy** John Wiley & Sons, EUA, 2003.

- [25] KEENE, B. J.; MILLS, K. C.; BROOKS, R. F., *Mater. Sci. Technol.*, 1: 568–571, 1985; HEIPLE, C. R.; BURGARDT, P., *ASM Handbook*, Vol. 6: *Welding, Brazing and Soldering*, ASM International, Materials Park, OH, 1993, p. 19.
- [26] LIMMANEEVICHITR, C.; KOU, S. unpublished research, University of Wisconsin, Madison, WI, 2000.
- [27] BINNEWIES, M.; MIKE, E. **Thermochemical Data of Elements and Compounds**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [28] OLIVEIRA, Theógenes Silva De **Refino de silício por solidificação direcional**, tese de mestrado, 2008. Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano, Co-orientador: Dr. João Batista Ferreira Neto, EPUSP.
- [29] WILCOX, David C. **Turbulence Modeling for CFD**, 3rd Edition 2006 DCW Industries California.
- [30] BERNARD, Peter S.; WALLACE, James M.; **Turbulent Flow: Analysis, Measurement, and Prediction** JOHN WILEY & SONS, INC. 2002 New Jersey.
- [31] COMSOL **CFD Module User's Guide** maio 2011.
- [32] WEIGAND, B.; FERGUSON, J. R.; CRAWFORD, M. E. **An extended Kays and Crawford turbulent Prandtl number model** *Inf. J. Heat Mass Transfer*. Vol. 40, No. 17, pp. 4191-4196, 1997 Elsevier Science.
- [33] ZIENKIEWICZ, O. C.; TAYLOR, R.L.; ZHU J.Z. **The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals**, 6 ed, Elsevier. 2005.
- [34] BAKISH, R. **Introduction to Electron Beam Technology**, 1962 John Wiley & Sons, Inc, EUA.
- [35] Zhenhua Zhou, Sundeep Mukherjee, Won-Kyu Rhim, **Measurement of thermophysical properties of molten silicon using an upgraded electrostatic levitator**, *Journal of Crystal Growth* 257 (2003) 350–358.

- [36] KOBATAKE, Hidekazu; FUKUYAMA, Hiroyuki; TSUKADA, Takao; AWAJI, Satoshi **Noncontact modulated laser calorimetry in a dc magnetic field for stable and supercooled liquid silicon** Meas. Sci. Technol. 21 (2010) 025901 (9pp).
  
- [37] SATO, Yuzuru; KAMEDA, Yuichi; NAGASAWA, Toru; SAKAMOTO, Takashi; MORIGUCHI, Shinpei; YAMAMURA, Tsutomu; Waseda, Yoshio **Viscosity of molten silicon and the factors Affecting measurement**, Journal of Crystal Growth 249 (2003) 404–415.
  
- [38] TANG, K.; Øvrelid, E. J.; TRANELL, G.; TANGSTAD, M. **Thermochemical and Kinetic Databases for the Solar Cell Silicon Materials**. Sintef. Disponível em: [www.sintef.no/upload/12\\_database.pdf](http://www.sintef.no/upload/12_database.pdf) acessado em Setembro de 2011.

# Anexo

## Propriedades do silício líquido

A seguir se apresentam dados utilizados nas simulações.

Por meio de um levitador eletrostático as seguintes propriedades do silício fundido foram medidas [35] na faixa de  $[T_m - 1830 \text{ K}]$ :

$$\rho(T) = -1,984 \times 10^{-4}(T - T_m)^2 - 0,1851 (T - T_m) + 2583 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (118)$$

$$\varepsilon_T = 0,171 \quad (119)$$

$$\sigma = -6,15 \times 10^{-5}(T - T_m) + 0,72113 \left[ \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right] \quad (120)$$

$$c_p \frac{M_{Si}}{\varepsilon_T} = 1.6342 \times 10^{-9}(T - T_m)^4 - 1.1838 \times 10^{-7}(T - T_m)^3 + 8,0 \times 10^{-5}(T - T_m)^2 - 0.03775(T - T_m) + 149.433 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] \quad (121)$$

As massas molares do fósforo e do silício são dadas por:

$$M_{Si} = 28,0855 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \quad (122)$$

$$M_p = 30,973762 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \quad (123)$$

A equação para  $c_p$  foi modificada para se fazer extrapolações, preferiu-se uma equação que converge exponencialmente para  $24,6 \text{ [J/(mol K)]}$ . Esta equação é mais fácil de ser manipulada e é uma boa aproximação para temperaturas acima de  $T_m$ .

$$c_p = 1738620 \exp(-0,006T) + 879 \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right] \quad (124)$$

Medida retirada sem modificações de [36]  $[T_m - 1960 \text{ K}]$ .

$$k = 0,01 (T - T_m) + 56 \left[ \frac{\text{W}}{\text{K m}} \right] \quad (125)$$

Medida retirada de [37] [ $T_m$  - 1891 K]:

$$\log\left(\mu \left[\frac{1}{Pa \cdot s}\right]\right) = -3,727 + \frac{819}{T} \quad (126)$$

As equações para densidade, condutividade e energia superficial são iguais às publicadas, capacidade térmica teve equação aproximada para que a projeção não tivesse comportamento anormal em temperaturas próximas a 3000 K. A temperatura de fusão do silício é de aproximadamente 1687 K. O coeficiente razão entre as capacidades caloríficas a pressão constante e a volume constante pode ser tomado como constante e igual a 1 por se tratar de uma fase condensada e a atmosfera ser baixa.

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1 \quad (127)$$

A difusividade de fósforo no silício líquido foi obtida de uma solução gráfica apresentada em [38] [ $T_m$  - 2000K].

$$\log\left(D_P \left[\frac{s}{m^2}\right]\right) = 0,1 \left(5 - \frac{10000}{T}\right) - 7,15 = -6,65 - \frac{1000}{T} \quad (128)$$

A variação de entalpia padrão para a vaporização de silício e o calor específico do gás são dados por [27]:

$$Si_l \rightleftharpoons Si_g \quad \Delta H_{298K}^0 = 401,5 \left[\frac{kJ}{mol}\right] \quad (129)$$

$$c_p = 19,8 + 1,01 \times 10^{-3}T + 0,21 \times 10^{-6}T^{-2} \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right] \quad (130)$$

$$\log\left(P_{Si} \left[\frac{1}{atm}\right]\right) = 7,28 - 21,06 \times 10^3 T^{-1} - 0,38 \log T \quad (131)$$