

VIRGINIA CRUZ RANGEL ALBUQUERQUE E LIMA

**ANÁLISE DA FRATURA E DAS TENSÕES TÉRMICAS NO
LINGOTAMENTO DE SILÍCIO**

São Paulo

2014³

VIRGINIA CRUZ RANGEL ALBUQUERQUE E LIMA

**ANÁLISE DE FRATURA E DAS TENSÕES TÉRMICAS NO
LINGOTAMENTO DE SILÍCIO**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheira de Materiais.

São Paulo

2014 3

VIRGINIA CRUZ RANGEL ALBUQUERQUE E LIMA

**ANÁLISE DE FRATURA E DAS TENSÕES TÉRMICAS NO
LINGOTAMENTO DE SILÍCIO**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheira de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Aquino
Martorano

São Paulo
2014

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800008698

FICHA CATALOGRÁFICA

Lima, Virginia Cruz Rangel Albuquerque e
Análise da fratura e das tensões térmicas no lingotamento
de silício / V.C.R.A. e Lima. – São Paulo, 2016.)
103 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

1.Silício 2.Tensões térmicas 3.Fratura frágil 4.Lingota-
mento contínuo 5.Método dos elementos finitos 6.Gradientes
térmicos 7.Solidificação direcional 8.Refino por solidificação
direcional I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

**Dedico este trabalho a
Felipe D'Arco e Maria Luiza A. D'Arco.**

AGRADECIMENTOS

Quero expressar meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano pela orientação, por acreditar que era possível terminar esse trabalho nesse semestre e principalmente por acreditar que eu era capaz.

Ao Edwan Anderson Ariza Echeverri pela paciência e pela disposição em ajudar. Graças as suas simulações esse trabalho pode ser concluído.

Ao pesquisador Marcelo Ferreira Moreira pela sua orientação durante o meu estágio no IPT, por me escutar e por acrescentar conhecimento e experiência à minha vida profissional.

Ao assistente de pesquisa André Alexandrino Lotto do IPT pela sua disponibilidade e atenção. Graças a ele foi possível conseguir o MEV da fratura do lingote.

À pesquisadora Taeko Yonamine do IPT por realizar prontamente o MEV da fratura do lingote.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT pelo estágio realizado em 2012, no qual foi possível realizar a maior parte desse trabalho.

Aos meus pais, Joseane C. R. A. e Lima e Paulo G. A. e Lima por me apoiarem e estarem sempre do meu lado.

Ao Alberto Felipe D'Arco por estar sempre comigo nos momentos mais difíceis, por ouvir minhas dúvidas, por me fazer acreditar e nunca desistir.

À minha filha, Maria Luiza D'Arco, pelo seu amor incondicional apesar da distância.

E a Deus por iluminar meu caminho.

RESUMO

Nas últimas décadas, o silício metálico tornou-se um importante material devido à sua aplicação na construção de células fotovoltaicas. Nestas aplicações, o silício deve ter um grau de pureza denominado de grau solar, impulsionando o desenvolvimento de processos mais eficientes de purificação. Um dos principais processos é a solidificação direcional do silício. Devido ao seu comportamento frágil em determinadas temperaturas, os lingotes de silício obtidos após a solidificação direcional têm grande probabilidade de sofrerem fratura, impedindo a obtenção de formatos convenientes para as etapas posteriores de processamento. O presente trabalho tem o objetivo de analisar a fratura de lingotes de silício ocorrida durante o processo de lingotamento contínuo e estático do silício após fusão em forno de feixe de elétrons. A análise do silício obtido no lingotamento contínuo mostrou a ocorrência de fratura frágil, apresentando trincas que se propagaram por clivagem transgranular. A fratura observada após o lingotamento estático ocorreu na mesma região do lingote obtido no lingotamento contínuo, indicando que a força aplicada para extração do silício durante o lingotamento contínuo não causa a fratura, que, portanto resulta das tensões térmicas durante a solidificação e resfriamento posterior. A modelagem matemática através do método dos elementos finitos da transferência de calor combinada com a formação de tensões térmicas mostrou que as tensões térmicas resultantes do processo de resfriamento, após a solidificação, poderiam ser suficientes para causar as fraturas observadas.

Palavras-chaves: Silício. Lingotamento contínuo. Fratura frágil. Solidificação direcional. Refino por solidificação direcional. Método dos elementos finitos. ~~Gradientes~~ Tensões térmicas.

ABSTRACT

In the past decades, metallic silicon has become an important material owing to its application in the construction of photovoltaic cells. In these applications, silicon is denoted as solar grade silicon and must have relatively low impurity concentrations, which triggered the development of more efficient silicon refining processes. One of the most important purification processes is the directional solidification. Because silicon is brittle, silicon ingots are prone to cracking, preventing convenient ingot shapes from being obtained for the subsequent processing steps. The present work has the objective of analyzing the fracture of silicon ingots obtained during continuous and static casting, after melting in an electron beam furnace. Examination of the silicon ingot after continuous casting shows that the fracture is brittle and that cracks propagate by transgranular cleavage. The fracture observed after static casting occurs in the same region as that observed after continuous casting, indicating that the extraction force exerted on silicon during its continuous casting is not responsible for the fracture. Therefore, the fracture might be caused by the thermal stresses formed during solidification and cooling to room temperature. The mathematical modeling by the finite element method of the heat transfer and thermal stress shows that the thermal stresses formed during cooling after solidification might be sufficient to cause the observed ingot fracture.

Keywords: Silicon. Continuous casting. Brittle fracture. Directional solidification. Refining by directional solidification. Finite element method. Thermal gradients. Thermal stresses.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1- Ranking de emissão de CO ₂ por países (PBL NETHERLANDS ENVIRONMENTAL ASSESSMENT AGENCY)..... | 24 |
| Figura 2- Geração de eletricidade renovável, por tipo, incluindo o consumo total, 2008-2040 em bilhões de quilowatts-hora (U.S. Energy Information Administration, 2013). | 25 |
| Figura 3- Comparaçao de emissões de CO ₂ por MWh entre os países (Empresa de Pesquisa Energética, 2013)..... | 27 |
| Figura 4-Radiação solar global diária - média anual típica em Wh/m ² dia (Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL)..... | 28 |
| Figura 5- Reator de leito fluidizado utilizado na decomposição de silano em silício e gás hidrogênio, adaptado de Tangstad (2012)..... | 32 |
| Figura 6- Rotas de produção de células solares e painéis e etapas que necessitam de pesquisa de controle ambiental, adaptado de Tangstad (2012). | 33 |
| Figura 7- Precipitação de elementos menos solúveis nos contornos e no interior dos grãos de um lingote de Si observados por microscopia óptica no Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT. Aumento de 500x. | 35 |
| Figura 8- Variação da pressão de vapor padrão de substâncias puras com a temperatura (TANGSTAD et al., 2012) | 37 |
| Figura 9- Esquema do processo de lingotamento contínuo de aço. | 40 |
| Figura 10- Mostra um esquema do lingotamento contínuo de silício no forno de feixe de elétrons..... | 41 |
| Figura 11- Esboço de um cilindro circular reto solidificando-se. O cilindro é preenchido com metal fundido puro a uma temperatura um pouco a cima do seu ponto de fusão, T _m . O interior do cilindro solidifica através da condução do calor latente liberado até a superfície de transferência de calor. A superfície de transferência de calor está localizada em R _o a uma temperatura T _w . O grau de solidificação é medido pela função H(t), adaptado de Glicksman (2011)..... | 43 |
| Figura 12- Progresso da solidificação em cilindros circulares retos, monitorado pela função $\zeta=H(t)R_o$, para vários números de Biot, em função do tempo de solidificação adimensional. Em geometrias cilíndricas, o comportamento da | |

| | |
|--|----|
| solidificação varia levemente para números de Biot acima de 10, adaptado de Glicksman (2011)..... | 45 |
| Figura 13- (a) Os dados exibem uma forte histerese o que é um comportamento característico em baixos picos de carregamento e (b) Os dados exibem uma descontinuidade na primeira curva de descarregamento o que é um comportamento característico de elevados picos de carregamento, adaptada de Pharr (1990)..... | 47 |
| Figura 14- Representação esquemática de uma trinca lateral. A formação de uma trinca lateral causa o deslocamento da superfície para cima, adaptado de Pharr (1990)..... | 48 |
| Figura 15- Expansão e contração sem restrição. Adaptado de Wulpi (2000) .. | 49 |
| Figura 16- Expansão com restrição e contração sem restrição. Adaptado de Wulpi (2000)..... | 50 |
| Figura 17- Expansão e contração com restrição. Adaptado Wulpi (2000) .. | 50 |
| Figura 18- Esboço da fratura de um eixo endurecido mostrando marcas em V apontadas para a origem da fratura, adaptado de Wulpi (2000)..... | 52 |
| Figura 19- Esboço de um padrão de fratura frágil em um metal moderadamente duro. Nota-se que as linhas irradiam da região da origem da trinca localizada no canto superior esquerdo, adaptado de Wulpi (2000)..... | 53 |
| Figura 20- Modelo de fratura por clivagem mostrando a direção da fratura, os planos de clivagem e contornos de grão de baixo ângulo ou subgrão, adaptado de Wulpi (2000)..... | 54 |
| Figura 21- Fratura de clivagem para um aço temperado observada no microscópio eletrônico de varredura, MEV (aumento de 2000x). Nota-se a progressão das “marcas de rio” na direção da seta. Os contornos de grãos são atravessados sem efeito aparente (WULPI, 2000)..... | 55 |
| Figura 22- Fratura intergranular de um aço temperado vista no microscópio eletrônico de varredura, MEV (aumento de 2000x). Nota-se que a fratura ocorre entre os grãos e que parte da forma de grãos individuais é revelada (WULPI, 2000)..... | 56 |
| Figura 23- Representação gráfica da teoria de Rankine..... | 56 |
| Figura 24- Mostra uma visão geral do forno de feixe de elétrons | 58 |

| | |
|---|----|
| Figura 25- Forno de feixe de elétrons do IPT. (a) Parte superior do forno. Visão externa da câmara do forno e da alimentadora de grânulos. (b) Parte inferior do forno. Visão da lingoteira que está conectada ao fundo da câmara do forno... | 60 |
| Figura 26- Visão interna da câmara do forno. (a) Visão do cristalizador de 60 mm de diâmetro, no qual é encaixado o suporte de cobre pela parte inferior e a alimentadora de grânulos localizada acima do cristalizador. (b) suporte de cobre..... | 60 |
| Figura 27- Lingote cortado transversalmente perto da região da fratura. (a) vista frontal. Fratura localizada na parte superior da imagem, (b) vista superior da região da fratura..... | 63 |
| Figura 28- Desenho do CAD do cristalizador de cobre, suporte de cobre e do silício..... | 65 |
| Figura 29- Vista interna da câmara do forno após o lingotamento contínuo de silício. (a) parte superior do cristalizador. (b) parte inferior do cristalizador. Na parte inferior, observa-se a região de fratura do lingote..... | 68 |
| Figura 30- Sequência de resultados obtidos no lingotamento contínuo de silício. | 69 |
| Figura 31- Corrida EB44. (a) fragmentos do lingote EB44. (b) mostra o suporte de cobre com a outra parte fraturada do lingote. Observa-se que a fratura é relativamente plana e que ocorre na borda superior dos braços do suporte de cobre..... | 70 |
| Figura 32- Corrida EB46. (a) mostra a região de fratura do lingote. (b) mostra o suporte de cobre com a outra parte fraturada do lingote. Observa-se que a fratura é relativamente plana e que ocorre na borda superior dos braços do suporte de cobre..... | 70 |
| Figura 33- Corrida EB48. a) mostra a região da fratura do lingote. (b) mostra o suporte de cobre com a outra parte fraturada do lingote. Observa-se que a fratura é relativamente plana e que ocorre na borda superior dos braços do suporte de cobre..... | 71 |
| Figura 34- Macrografia do lingote EB48..... | 73 |
| Figura 35- Micrografia do lingote EB48. Observação de impureza na direção longitudinal por microscopia ótica. Aumento de 200x. | 74 |

| | |
|---|----|
| Figura 36-Imagens da superfície de fratura dos lingotes EB46 observadas no MEV. (a) imagem produzida por elétrons retroespalhados. (b) imagem produzida por elétrons secundários..... | 76 |
| Figura 37- Análise química por EDS de um ponto mais claro observado em uma imagem formada por elétrons retroespalhados. O resultado da análise química mostra que se trata de uma impureza de cobre. Aumento de 1000x. | 77 |
| Figura 38- Análise química por EDS de um ponto mais claro observado em uma imagem produzida por elétrons retroespalhados. O resultado da análise química mostra que se trata de uma impureza de ferro. Aumento de 1000x... .. | 78 |
| Figura 39- Iniciador de silício solidificado sobre o suporte de cobre..... | 80 |
| Figura 40- Tempo t=0 na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício..... | 83 |
| Figura 41- Tempo t=10s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício..... | 84 |
| Figura 42- Tempo t=21s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício..... | 85 |
| Figura 43- Tempo t=22s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício..... | 85 |
| Figura 44- Tempo t=30s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício..... | 86 |
| Figura 45- Tempo t=49s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício..... | 87 |
| Figura 46- Tempo t=50s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício..... | 88 |
| Figura 47- Tempo t=50s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício. Imagem para um intervalo de temperatura de 1414 a 1390 $^{\circ}\text{C}$ | 88 |
| Figura 48- Distribuição de temperatura em t=3s após a solidificação do iniciador..... | 91 |
| Figura 49- Distribuição de tensões térmicas normais ao plano XZ no iniciador de silício no tempo t=3s após a solidificação do iniciador..... | 91 |
| Figura 50- Distribuição de temperatura no tempo t=12s após a solidificação do iniciador..... | 93 |

| | |
|--|----|
| Figura 51- Distribuição de tensões térmicas normais ao plano XZ no iniciador no tempo $t=12s$ após a solidificação do iniciador..... | 93 |
| Figura 52- Distribuição de temperatura no lingote no tempo $t=32s$ após a solidificação do lingote..... | 95 |
| Figura 53-Distribuição de tensão térmicas axiais no lingote no tempo $t=32s$ após a solidificação do lingote. | 95 |
| Figura 54- Distribuição de temperatura em um corte no plano YZ próximo das bordas dos braços do suporte de cobre em aproximadamente 1,3 segundos após a solidificação do lingote. | 97 |
| Figura 55- Distribuição de tensões térmicas normais ao plano XZ próximo das bordas dos braços do suporte de cobre em aproximadamente 1,3 segundos, após a solidificação do lingote. | 97 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Condições para cada corrida de lingotamento contínuo | 59 |
| Tabela 2- Valores substituídos na equação 21. | 66 |
| Tabela 3- Energia efetiva em função da temperatura. | 66 |
| Tabela 4- Composição inicial do Si-GM | 79 |
| Tabela 5- Análise química dos lingotes..... | 79 |
| Tabela 6- Parâmetros utilizados nas simulações. | 81 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Al - Alumínio

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica

Au - Ouro

C - Carbono

C3D4T - Elementos de quatro nós termicamente acoplados em um tetraedro com deslocamento e temperatura linear

CO - Monóxido de carbono

CO₂ - Dióxido de carbono ou gás carbônico

CO₂e - Dióxido de carbono equivalente

Cu - Cobre

DCS - Diclorosilano

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

Fe - Ferro

GEE - Gases de efeito estufa

H₂ - Gás hidrogênio

HCl - Ácido clorídrico

ICA - International Copper Association

ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

IEA - International Energy Agency

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

MEF - Método de elementos finitos

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

Mg - Magnésio

MO - Microscopia ótica

NaOH - Hidróxido de sódio

Ni – Níquel

P - Fósforo

Sb - Antimônio

Si - Silício

SiC - carbeto de silício
SiCl₄ - Tetracloreto de silício
Si-GE - Silício grau eletrônico
Si-GM - Silício grau metalúrgico
Si-GS - Silício grau solar
SiH₄ - Silano
SiH₃Cl - Monoclorosilano
SiH₂Cl₂ - Diclorosilano
SiHCl₃ - Triclorosilano
Si₃N₄ - Nitreto de silício
SiO₂ - Óxido de silício ou sílica
Sn - Estanho
TCS - Triclorosilano
Ti - Titânio
Zn - Zinco
 p_i - Pressão parcial do soluto ou impureza
 p_{Si} - Pressão parcial de silício na fase gasosa
 N_i - Fração molar de soluto
 N_{Si} - Fração molar de silício no banho
 γ_i^0 - Coeficiente de atividade do soluto
 p_i^0 - pressão de vapor padrão do soluto (impureza)
 V_i - Taxa de evaporação do soluto
 V_{Si} - Taxa de evaporação de Si
 α - Taxa relativa de refino quando uma evaporação monoatômica controla a taxa de refino
 p_{Si}^0 - Pressão de vapor padrão do silício
 M_{Si} - Massa de silício
 M_i - Massa de soluto
 K_o - Coeficiente de segregação
 C_s - concentração de soluto na fase sólida na interface sólido-líquido
 C_l - concentração de soluto na fase líquida na interface sólido-líquido
 r - Raio
 $\dot{r}(t)$ - Raio da região fundida em função do tempo ou posição da interface líquido-sólido em função do tempo

R_0 - Raio do cilindro

t - Tempo

T_m - Temperatura de fusão

T_w - Temperatura da superfície de transferência de calor

T_∞ - Temperatura do meio para $r \gg R_0$

h - Coeficiente de transferência de calor

$H(t)$ - Espessura da camada solidificada

q_r - Fluxo de calor latente

k_s - Condutividade térmica no sólido

T - Temperatura

ρ - Densidade do material

ΔH_f - Entalpia de fusão do material

ζ - Relação entre a camada solidificada e o raio do cilindro

St - Número de Stefan

α - Difusividade térmica

Bi - Número de Biot

Fo - Número de Fourier

τ - Tempo de solidificação adimensional

c_p - calor específico do sólido sob pressão constante

Pot - Potência do feixe

t_f - Tempo final de fusão,

t_o - Tempo inicial,

η - rendimento do feixe

C_{ps} - Calor específico no silício sólido

T_f - Temperatura de fusão do silício

T_o - Temperatura ambiente

C_{pl} - Calor específico do silício líquido

T_l - Temperatura final do líquido

k_l - Condutividade térmica no líquido

E - Módulo de Young

C_{ps} - Calor específico no sólido

ΔT - Intervalo de temperatura

θ - Coeficiente de expansão térmica

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 20 |
| 2. OBJETIVO | 22 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 23 |
| 3.1. ENERGIA SOLAR UMA APOSTA PARA O FUTURO | 23 |
| 3.2. ROTAS DE REFINO DE SILÍCIO..... | 29 |
| 3.2.1. Rota química para o refino de silício | 29 |
| 3.2.2. Rota metalúrgica para refino de silício a partir de Si-GM..... | 33 |
| 3.2.2.1. Refino por escória..... | 34 |
| 3.2.2.2. Refino por lixiviação..... | 34 |
| 3.2.2.3. Refino a vácuo..... | 36 |
| 3.2.2.4. Refino de silício através da solidificação direcional | 38 |
| 3.2.2.5. Lingotamento contínuo | 40 |
| 3.3. SOLIDIFICAÇÃO DE MATERIAIS PUROS EM CILINDROS CIRCULARES RETOS..... | 42 |
| 3.4. COMPORTAMENTO MECÂNICO DO SILÍCIO..... | 46 |
| 3.5. TENSÕES TÉRMICAS | 49 |
| 3.6. FRATURA FRÁGIL | 51 |
| 3.7. MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS | 57 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 58 |
| 4.1. LINGOTAMENTO CONTÍNUO | 58 |
| 4.2. SOLIDIFICAÇÃO DE UM INICIADOR DE SILÍCIO NO SUPORTE DE COBRE..... | 62 |
| 4.3. PREPARAÇÃO DA MACROGRAFIA DO LINGOTE DA CORRIDA EB48..... | 62 |
| 4.4. PREPARAÇÃO DAS MICROGRAFIAS DO LINGOTE DA CORRIDA EB48..... | 63 |
| 4.5. PREPARAÇÃO PARA O MEV DA SUPERFÍCIE DA FRATURA DO LINGOTE DA CORRIDA EB46 | 63 |

| | |
|--|------------|
| 4.6. PREPARAÇÃO PARA A ANÁLISE QUÍMICA DOS FRAGMENTOS DA CORRIDA EB43 E EB44..... | 64 |
| 4.7. SIMULAÇÃO DA SOLIDIFICAÇÃO E DAS TENSÕES TÉRMICAS APÓS A SOLIDIFICAÇÃO DE UM INICIADOR DE SILÍCIO | 64 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 68 |
| 5.1. LINGOTAMENTO CONTÍNUO | 68 |
| 5.2. MACROGRAFIA DO LINGOTE DA CORRIDA EB48..... | 72 |
| 5.3. MICROGRAFIAS DO LINGOTE DA CORRIDA EB48..... | 73 |
| 5.4. IMAGENS DO MEV E ANÁLISES QUÍMICAS POR EDS DA SUPERFÍCIE DA FRATURA DA CORRIDA EB46 | 75 |
| 5.5. RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA POR ICP-OES DOS FRAGMENTOS DA CORRIDA EB43 E EB44 | 79 |
| 5.6. SOLIDIFICAÇÃO DE INICIADORES DE SILÍCIO NO SUPORTE DE COBRE..... | 80 |
| 5.7. RESULTADO DAS SIMULAÇÕES..... | 81 |
| 5.7.1. <i>Simulação da evolução da temperatura de solidificação de um iniciador de silício</i> | 83 |
| 5.7.2. <i>Simulação das tensões térmicas após a solidificação em um iniciador de silício</i> | 90 |
| 6. CONCLUSÕES | 98 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 101 |

1. Introdução

Diante das mudanças climáticas, provocadas pela intensificação, ao longo dos anos, da emissão de gases que provocam o agravamento do efeito estufa, governos de muitos países estão sendo pressionados a encontrar uma solução para o impasse: reduzir as emissões de gases do efeito estufa sem afetar o crescimento econômico.

Uma aposta para a solução do impasse é a produção de energia elétrica a partir da energia solar. No entanto, para que as fontes convencionais de produção de energia elétrica sejam substituídas pelas células fotovoltaicas ainda são necessários investimentos em pesquisas.

O material mais utilizado para a produção de células solares é o silício, o qual, de acordo com o grau de pureza, pode ser classificado como silício grau metalúrgico (Si-GM), silício grau solar (Si-GS) e silício de grau eletrônico (Si-GE).

As células solares utilizam o Si-GS que possui 99,999 a 99,9999% de pureza. O refino de silício pode ser realizado por duas rotas: química e metalúrgica.

A rota química é capaz de produzir silício de elevadíssima pureza (Si-GE- 99,999999%), mas é uma rota cara que não consegue atender a demanda do crescente mercado de células solares, pois seu foco está na produção de Si-GE para dispositivos eletrônicos, sendo que o Si-GS é apenas um subproduto deste processo.

Já a rota metalúrgica produz diretamente Si-GS a partir do Si-GM (99 a 99,5% de pureza) por uma sequência de etapas de refino que envolve processos de lixiviação, escorificação e solidificação. A rota metalúrgica é cinco vezes mais eficiente energeticamente que a rota química convencional.

O lingotamento contínuo de silício em forno de feixe de elétrons é uma técnica pouco estudada, mas que algum dia poderá integrar o conjunto de etapas de refino e conformação de Si-GS da rota metalúrgica. Os objetivos da técnica são: a remoção de fósforo por evaporação durante o lingotamento contínuo, o refino de impurezas metálicas por solidificação direcional e facilitar o corte de wafers para a fabricação das células solares.

Este trabalho concentrou seus esforços na produção de lingotes de silício por lingotamento contínuo em forno de feixe de elétrons. O objetivo da técnica é a remoção principalmente do fósforo por destilação no vácuo durante o lingotamento contínuo e o refino por solidificação direcional de impurezas metálicas durante a solidificação dos lingotes, além de facilitar o corte de wafers para a fabricação das células solares. No entanto, fraturas recorrentes durante o processo de lingotamento contínuo, limita o tamanho dos lingotes obtidos. Para tentar entender como a fratura acontece foi feita uma análise da fratura e uma simulação das tensões térmicas durante a solidificação do lingote. Portanto, uma revisão sobre a solidificação de materiais puros, do comportamento mecânico do silício, da origem das tensões térmicas e dos mecanismos de fratura frágil fez-se necessária para um melhor entendimento do processo de fratura do material.

2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo analisar a fratura de lingotes de silício ocorrida durante o processo de lingotamento contínuo e as tensões térmicas originadas após a solidificação de iniciadores de silício, que podem levar a falha do material durante o processo. Para analisar as tensões térmicas geradas após a solidificação no iniciador de silício utilizou-se modelagem matemática.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Energia solar uma aposta para o futuro

A cada ano é previsto um aumento no consumo de energia global. Se fontes de energia mais limpas, seguras e renováveis não forem utilizadas, esse aumento no consumo de energia ao longo de anos aumentará drasticamente a concentração na atmosfera de gases que provocam o agravamento do efeito estufa, levando a alterações do clima a uma velocidade maior que a capacidade de adaptação dos organismos. O efeito pode ser devastador para a biodiversidade e ecossistemas do mundo inteiro.

A conscientização de todos em relação aos problemas ambientais do planeta tem pressionado governos de muitos países, principalmente China e Estados Unidos, maiores emissores de CO₂ do mundo (Figura 1), a reduzirem as emissões de gases que contribuem para o chamado efeito estufa. No entanto, a redução das emissões significa também frear o crescimento econômico.

A esperança de uma solução para o problema são as fontes renováveis de energia. No entanto, muitas dessas fontes ainda estão na fase de aprimoramento tecnológico e ainda necessitam de investimentos em pesquisa para viabilizar sua utilização em larga escala.

Uma aposta para o futuro é a energia solar. A radiação solar pode ser convertida em energia elétrica principalmente por dois fenômenos que são: o efeito termoelétrico e o efeito fotoelétrico.

O efeito termoelétrico é caracterizado pelo surgimento de uma corrente elétrica, quando um metal ou um material semicondutor é submetido a uma diferença de potencial térmico.

O efeito fotoelétrico ocorre quando os elétrons de um determinado material são excitados pela incidência de uma radiação eletromagnética. Este efeito é responsável pela geração de energia elétrica em células solares.

O material mais utilizado nas células solares ou fotovoltaicas é o silício denominado silício de grau solar, Si-GS, com um intervalo de pureza de 99,999-99,9999%. O Si-GS é um subproduto da produção do silício grau de eletrônico, Si-GE, que é utilizado na produção de transistores para chips e

possui elevadíssima pureza (99,999999%). O Si-GE é produzido através de uma rota química de alto custo e o seu subproduto, Si-GS, não é suficiente para abastecer o crescente mercado de células solares.

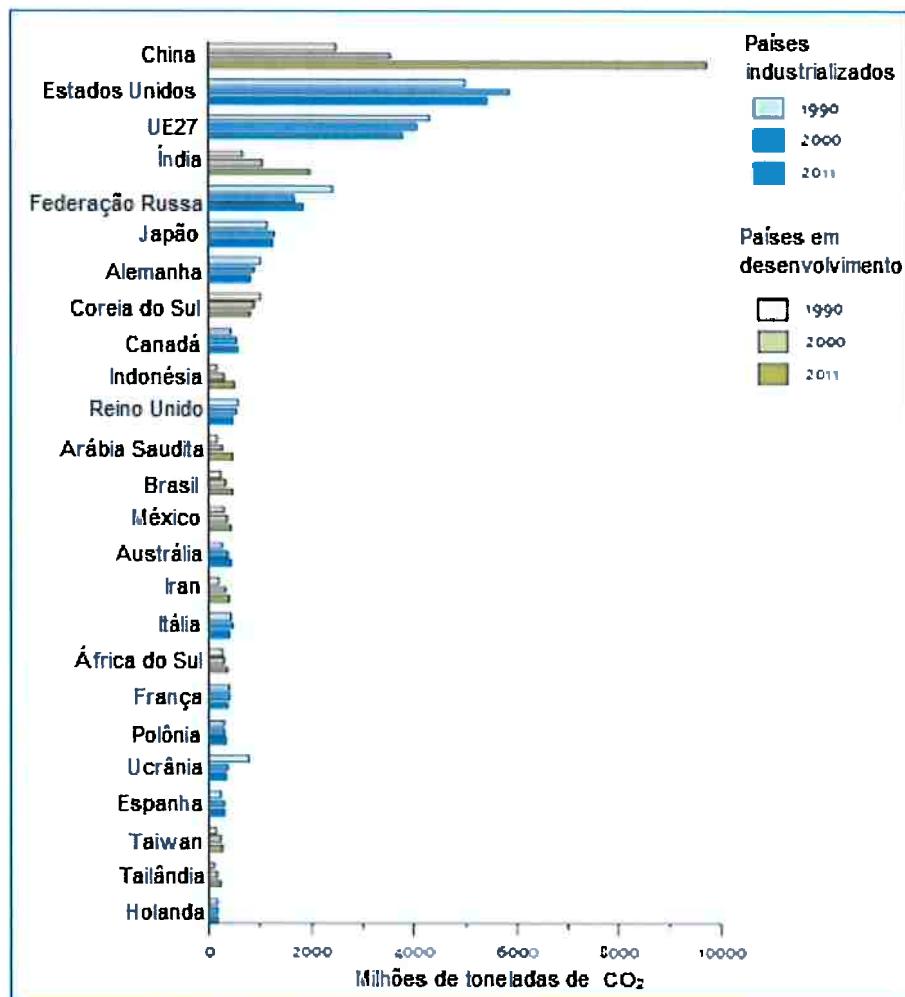


Figura 1- Ranking de emissão de CO₂ por países (PBL NETHERLANDS ENVIRONMENTAL ASSESSMENT AGENCY).

Segundo dados da *International Copper Association* (ICA), o uso da energia solar térmica e fotovoltaica cresceu 20% na última década em todo o mundo (Jornal de Brasília, 2013) e segundo previsões feitas pela Annual Energy Outlook 2013, a geração de energia a partir de fonte solar crescerá 92 bilhões de kWh nos EUA no período de 2011-2040 (Figura 2), o que representará o maior crescimento anual médio (9,8% ao ano) entre as fontes renováveis de energia.

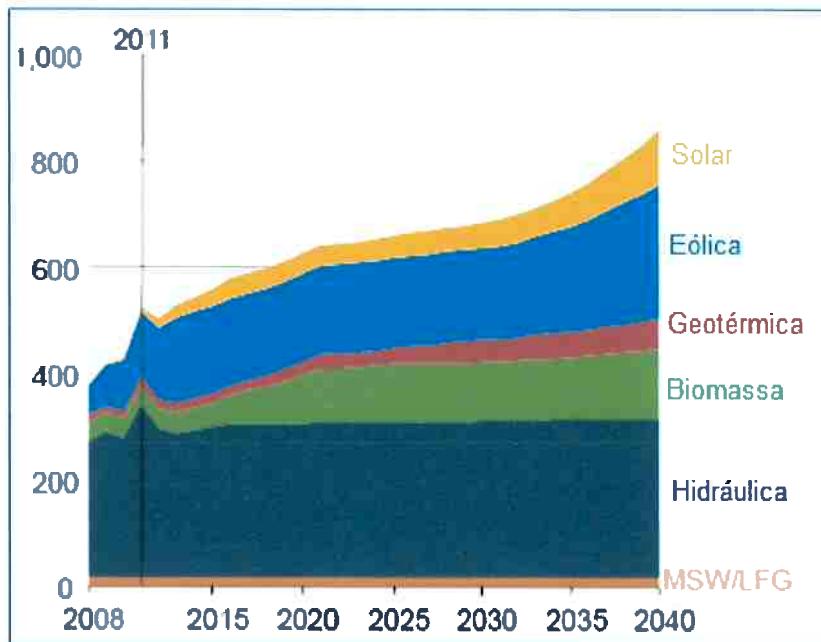


Figura 2- Geração de eletricidade renovável, por tipo, incluindo o consumo total, 2008-2040 em bilhões de quilowatts-hora (U.S. Energy Information Administration, 2013).

Diante dessa crescente demanda faz-se necessário a pesquisa e o desenvolvimento de novas técnicas de obtenção do Si-GS, com a finalidade de diminuir os custos e de atender as necessidades da crescente indústria de células fotovoltaicas.

Uma técnica alternativa de produção é a rota metalúrgica, que tem o objetivo de obter Si-GS a partir do silício de grau metalúrgico, Si-GM (pureza de 99 a 99,5%). O Si-GM é obtido pela redução carbotérmica da sílica em fornos de arco elétrico, onde o óxido de silício (SiO_2) é reduzido com o uso de eletrodos de carbono a temperaturas superiores a 1900°C (OLIVEIRA, 2008), segundo a equação 1:



O Brasil ocupa a décima terceira posição do ranking dos países emissores de CO₂ (Figura 1). Em 2012, a matriz energética brasileira emitiu o total de 429 milhões de toneladas de CO₂e¹ de acordo com o Balanço Energético de 2013 (Empresa de Pesquisa Energética - EPE, 2013). Comparando o Brasil com outros países, observa-se na Figura 3, que para gerar 1 MWh, o setor elétrico brasileiro emite seis vezes menos CO₂ que o europeu, sete vezes menos que o americano e onze vezes menos que o chinês (Empresa de Pesquisa Energética - EPE, 2013) e (International Energy Agency - IEA). Isso se deve ao fato do sistema de geração de energia elétrica do Brasil ser basicamente hidrotérmico, com forte predominância de usinas hidrelétricas (Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL). Apesar de o Brasil ter a maior parte do seu território localizado relativamente próximo à linha do equador – o que favorece a captação da radiação solar, pois o dia solar não apresenta grandes variações – a geração de energia elétrica a partir da energia solar é pouco aproveitada. A Figura 4 mostra uma média de radiação diária incidida no Brasil, indicando o grande potencial do país para a utilização dessa fonte de energia.

A explicação para o baixo aproveitamento da energia solar no país está no elevado custo das células solares e a baixa eficiência de conversão em energia elétrica se comparado com outras fontes de energia renovável disponível no país. Para gerar eletricidade em escala comercial a partir de células solares são necessários custos de capital que variam entre 5 a 15 vezes os custos unitários de uma usina a gás natural que opera em ciclos combinados, sendo que os índices de eficiência² não ultrapassam 25% para as células solares (Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL).

¹ CO2e - Dióxido de carbono equivalente é o resultado da multiplicação das toneladas emitidas de gases de efeito estufa (GEE) pelo seu potencial de aquecimento global. Por exemplo, o potencial de aquecimento global do gás metano é 21 vezes maior do que o potencial do CO₂. Então, pode-se dizer que o CO₂ equivalente do metano é igual a 21 (Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia).

² A eficiência de conversão das células solares é medida pela porcentagem de radiação solar incidente que é convertida em energia elétrica (Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL).

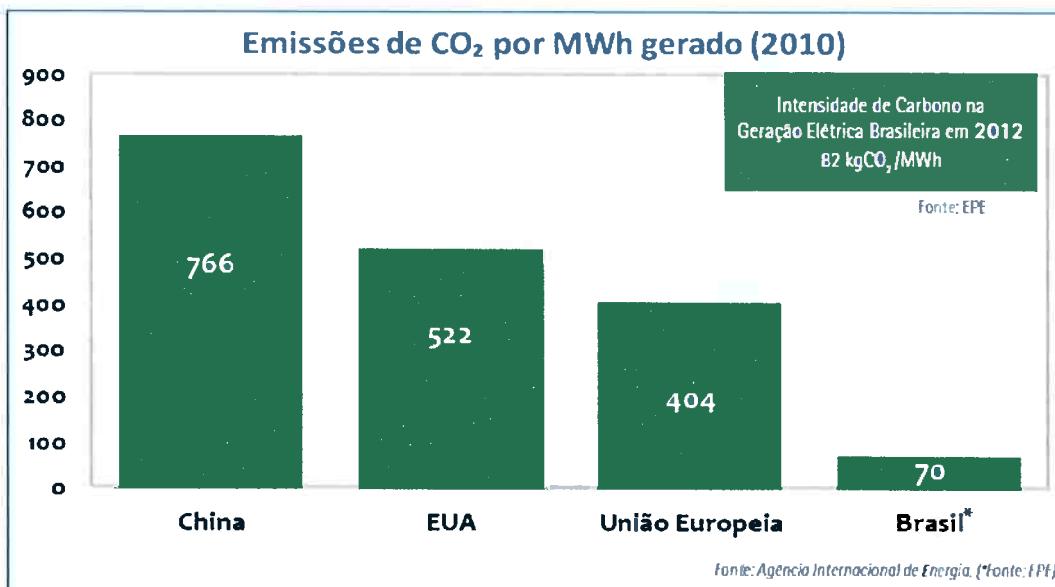


Figura 3- Comparação de emissões de CO₂ por MWh entre os países (Empresa de Pesquisa Energética, 2013).

No entanto, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de Si-GM, utilizado principalmente para acertar a composição de ligas de alumínio. Porém, através do refino do Si-GM, pode ser agregado valor ao produto, de acordo com o grau de purificação deste, sendo que o estabelecimento de indústrias produtoras de Si-GS, permitirá o desenvolvimento e a expansão da indústria de células e painéis solares fotovoltaicos no país (Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT).

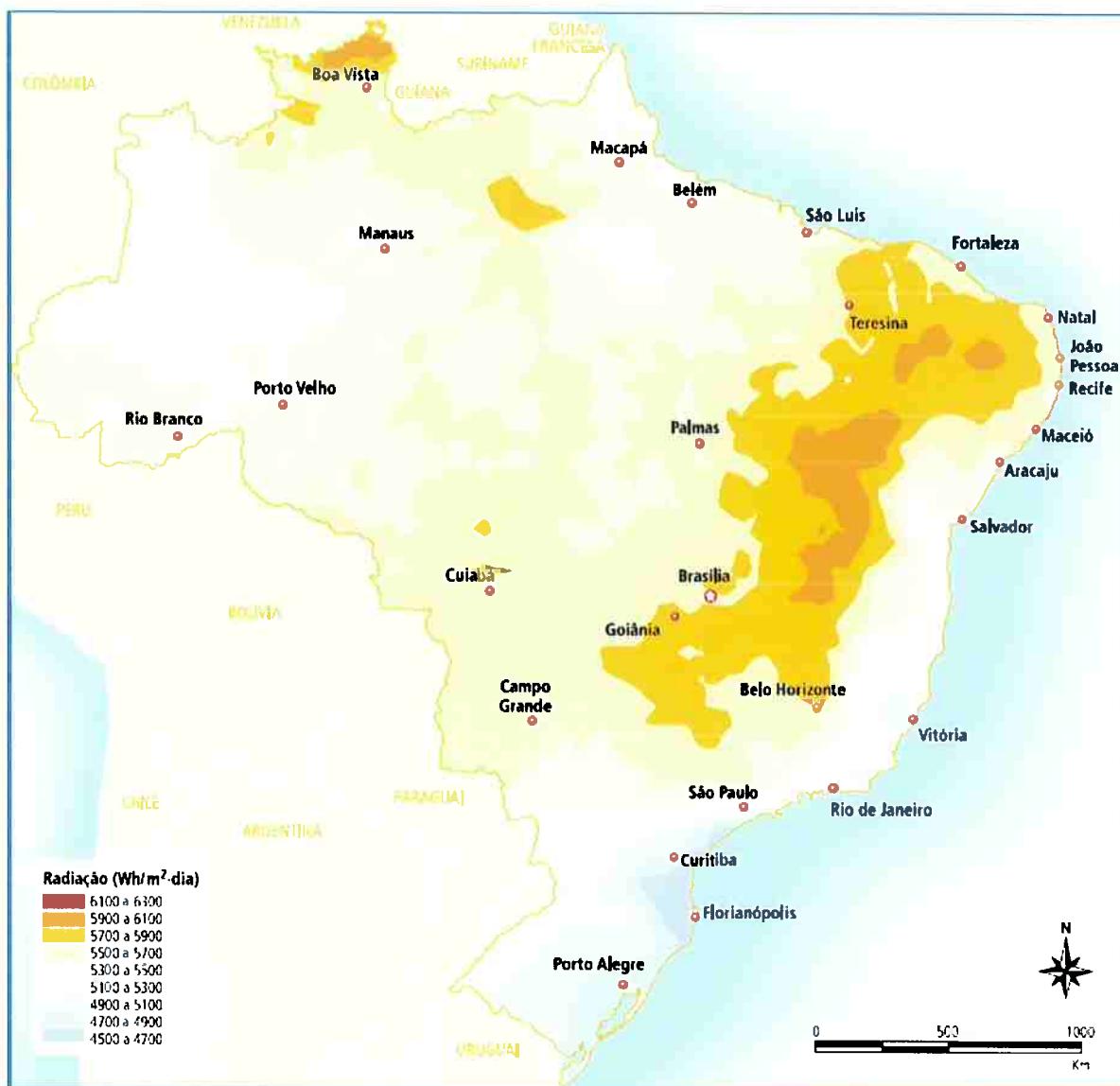


Figura 4-Radiação solar global diária - média anual típica em Wh/m²dia (Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL).

3.2. Rotas de refino de silício

O silício pode ser refinado por duas rotas: química e metalúrgica. A rota química produz principalmente silício de grau eletrônico usado em dispositivos eletrônicos. Um subproduto do processo químico é o silício de grau solar que é utilizado na fabricação de células solares. No entanto, a crescente demanda pelo silício grau solar não é acompanhada pelo processo químico, o que torna necessária uma rota alternativa de processo. A rota alternativa e mais barata é a metalúrgica que utiliza uma sequência de processos como lixiviação, escorificação, solidificação e outros para refinar silício de grau metalúrgico e obter diretamente silício de grau solar.

3.2.1. Rota química para o refino de silício

Esta seção foi baseada no capítulo 3 do *Compendium: New solar grade silicon production processes*, editado por Tangstad, M. e Safarian, J. (2012).

Si-GE é produzido principalmente pelo processo Siemens tradicional, o qual foi desenvolvido na década de 50. No entanto, uma rota alternativa para a produção de Si-GS, através do processo Siemens pode ser utilizada. O processo Siemens consiste em três etapas:

1. Gaseificação do Si-GM;
2. Destilação;
3. Deposição de silício.

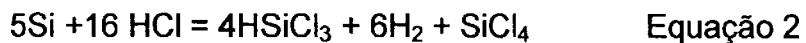
No processo Siemens tradicional produz-se triclorosilano (SiHCl_3), o qual é decomposto em Si por um filamento em U aquecido. Já o processo Siemens alternativo utiliza o silano (SiH_4) ao invés do triclorosilano no processo de decomposição em Si. O silano possui ponto ebulição mais baixo que outros líquidos envolvidos no processo. Portanto, um gás muito puro é produzido com menor consumo de energia. O silano decompõe-se completamente em Si e H_2 e o H_2 é eletricamente inativo, podendo ser facilmente removido do silício sólido.

O processo alternativo utiliza um reator de leito fluidizado, ao invés de um filamento em U aquecido na decomposição, o que proporciona um aumento de superfície de deposição e, consequentemente a um aumento na taxa de produção. No entanto, as etapas de hidrogenação e de destilação são iguais para ambos os processos.

A seguir as etapas do processo Siemens serão descritas.

1. Gaseificação do Si-GM – Hidrogenação

Si-GM é utilizado como matéria-prima no processo de gaseificação. Através do uso de pressão e de temperatura, o triclorosilano (TCS) e o tetracloreto de silício (SiCl_4) são produzidos a 500°C e a pressão de 30 MPa, como mostra a equação 2:



O triclorosilano (TCS) é mais puro que a matéria-prima e tem ponto de ebulição de $31,8^{\circ}\text{C}$.

2. Destilação e redistribuição

Na etapa de destilação, o cloro e o hidrogênio são redistribuídos em SiH_2Cl_2 e SiCl_4 . Isto ocorre em um reator usando um catalisador de troca iônica, a uma temperatura de 60°C e pressão de 0,3 MPa de acordo com a equação 3:



Em seguida, o gás de diclorosilano (DCS) é redistribuído em gás de monoclorosilano, o qual é transformado em silano, de acordo com as equações 4 e 5:



Através da destilação, o diboreto e outras impurezas são removidos.

3. Deposição de vapor químico

Dependendo do gás produzido, seja triclorosilano ou silano, o gás será decomposto quando aquecido. A decomposição do gás silano ocorrerá de acordo com a equação 6:



As reações de decomposição do processo Siemens tradicional pode variar de acordo com as equações 7, 8 e 9:



A decomposição no processo Siemens ocorrerá no intervalo de temperatura de 1000-1100°C em um filamento no formato de U invertido. O filamento é aquecido através de resistências e a deposição de silício ocorrerá no filamento.

A taxa de produção deste processo depende da taxa deposição e a taxa de deposição é proporcional à superfície de deposição. Portanto, para aumentar a superfície de deposição, um reator de leito fluidizado é utilizado, no qual grãos de Si são adicionados ao gás hidrogênio. A deposição ocorre nos grãos de silício que crescem. Quando os grãos atingem certo tamanho eles caem e são recolhidos continuamente no fundo do reator.

A Figura 5 esboça um reator de leito fluidizado utilizado na decomposição de silano em silício e gás hidrogênio.

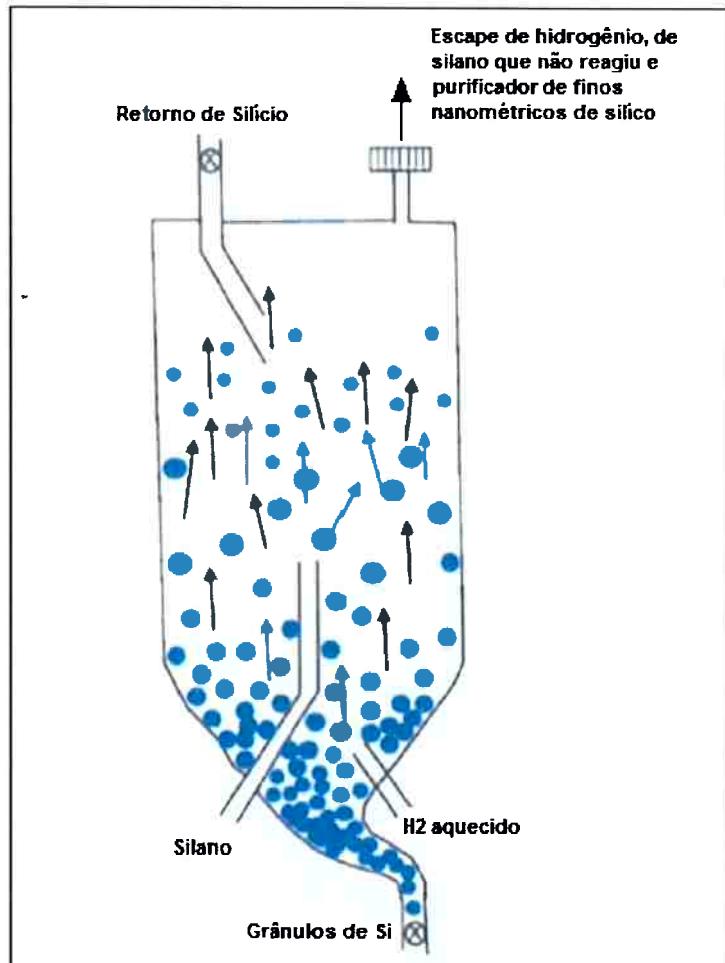


Figura 5- Reator de leito fluidizado utilizado na decomposição de silano em silício e gás hidrogênio, adaptado de Tangstad (2012).

3.2.2. Rota metalúrgica para refino de silício a partir de Si-GM

Uma rota alternativa e de menor custo para o refino de silício é a rota metalúrgica (Figura 6), a qual envolve o refino de Si-GM por escória, lixiviação e solidificação para obter diretamente Si-GS. Esta rota pode ser cinco vezes mais eficiente energeticamente que o processo Siemens convencional, o qual utiliza mais que 200kWh/kg (TANGSTAD, et al., 2012).

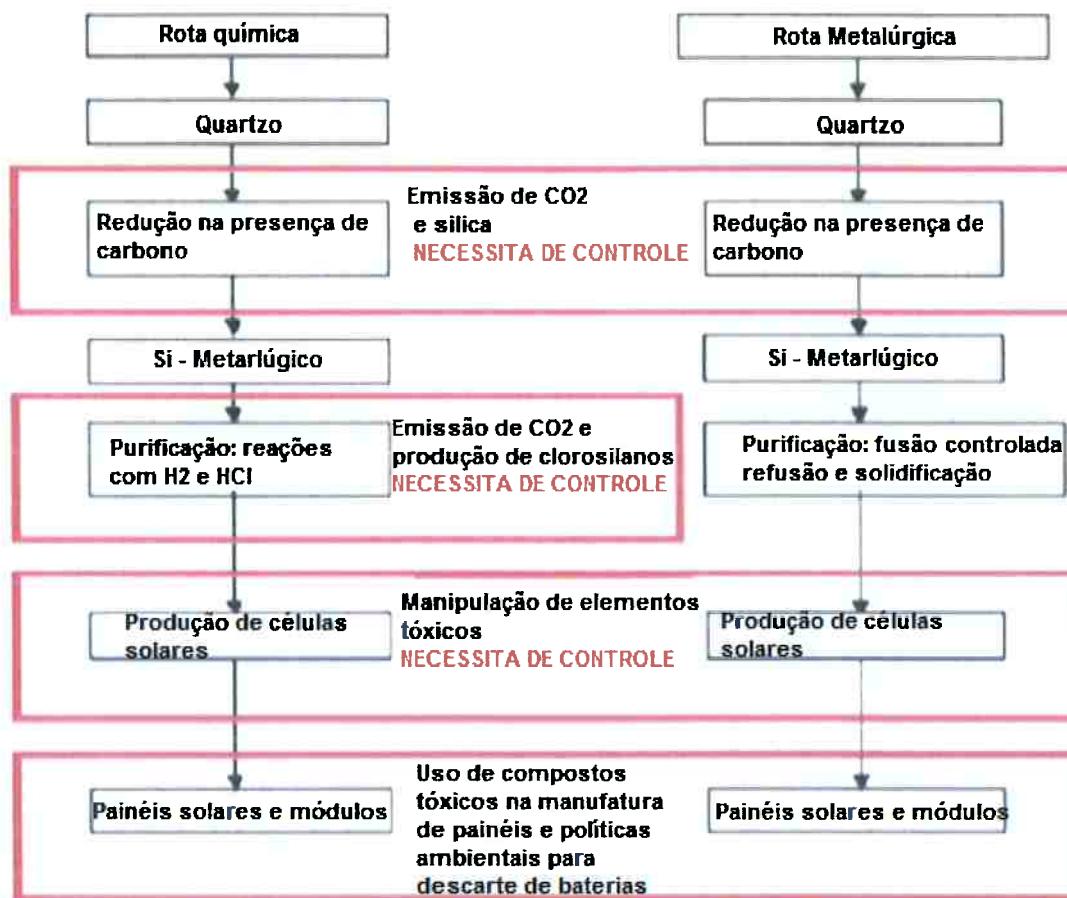


Figura 6- Rotas de produção de células solares e painéis e etapas que necessitam de pesquisa de controle ambiental, adaptado de Tangstad (2012).

A seguir serão descritos alguns processos de refino que podem compor as etapas de uma rota metalúrgica para o refino de silício.

3.2.2.1. Refino por escória

Esta seção foi baseada no capítulo 6 do *Compendium: New solar grade silicon production processes*, editado por Tangstad, M. e Safarian, J. (2012).

No refino por escória, o silício é refinado no estado líquido e pode ocorrer por dois métodos: o primeiro baseado na oxidação e na escorificação de impurezas; o segundo é baseado na cloração e remoção de cloretos voláteis. O processo mais eficiente é a cloração, no entanto, ela é menos utilizada industrialmente devido à produção de cloretos metálicos corrosivos. O processo mais utilizado pela indústria do silício é o baseado na oxidação e na escorificação de impurezas. Neste processo, o oxigênio pode ser introduzido na forma de gás puro ou através do ar na superfície do metal ou pelo borbulhamento de gás no fundo do vaso de refino. O gás borbulhado é combinado com alguns tipos de compostos formadores de escória, que também agem como agentes oxidantes (Tangstad, et al., 2012).

O principal objetivo no refino por escória é a remoção de boro a partir do silício fundido, evitando a contaminação por fósforos e outros elementos que não podem ser removidos em estágios posteriores. O boro não tem pressão de vapor elevada o bastante para ser removido por vaporização. Portanto, a oxidação e a subsequente absorção de boro oxidado na escória é um método interessante de remoção de boro. A escória é constituída principalmente de óxidos e impurezas que são extraídas do silício fundido quando este está em contato com a escória fundida. A escória é separada do metal posteriormente e, portanto, precisa ser imiscível e possuir densidade diferente do silício fundido.

3.2.2.2. Refino por lixiviação

Esta seção foi baseada no capítulo 5 do *Compendium: New solar grade silicon production processes*, editado por Tangstad, M. e Safarian, J. (2012).

Elementos metálicos como Fe, Al, Mg, Sb, Sn, Zn, Cu, Au, Ni, Ti tem elevado coeficiente de segregação no silício. Esses elementos são altamente solúveis no silício metálico, mas baixa solubilidade no silício sólido. Portanto, durante a solidificação, a maior parte dos elementos menos solúveis

precipitam-se nos contornos de grão ou em posições intersticiais do silício policristalino.

Normalmente, impurezas, como silicatos e compostos intermetálicos, estão localizadas nos contornos de grão do Si, mas estas também podem ser incorporadas nos grãos de Si se a solidificação for suficientemente rápida. Óxidos e carbetos são encontrados como inclusões localizadas nos contornos de grão e podem, em menor grau, estar localizadas dentro dos grãos. A Figura 7 mostra a precipitação de elementos menos solúveis nos contornos e no interior dos grãos de um lingote de Si.



Figura 7- Precipitação de elementos menos solúveis nos contornos e no interior dos grãos de um lingote de Si observados por microscopia óptica no Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT. Aumento de 500x.

Essas impurezas se dissolvem facilmente em ácidos. Por isso, elas podem ser lixiviadas com ácidos que as dissolvem, mas não o silício. Antes da lixiviação, o material deve passar por uma etapa de moagem. A fratura do material ocorre preferencialmente nos contornos de grãos, que estão fragilizados pela precipitação de impurezas. Se o lingote de silício é moído em partículas do tamanho dos grãos de Si policristalino (aproximadamente de 1

mm a 100 mm), a maior parte das impurezas intermetálicas presente nas superfícies dos grãos é exposta e um tratamento prolongado do pó com ácidos pode remover efetivamente essas impurezas. No entanto, impurezas que ficam em solução sólida no silício ou impurezas que ficam aprisionadas dentro dos cristais de silício não são removidas.

3.2.2.3. Refino a vácuo

Esta seção foi baseada no capítulo7 do *Compendium: New solar grade silicon production processes*, editado por Tangstad, M. e Safarian, J. (2012).

A diferença de pressão de vapor de componentes metálicos líquidos a elevadas temperaturas é o princípio básico da técnica de destilação no vácuo. Muitos elementos, principalmente o fósforo, possuem pressão de vapor maior que a do silício em largos intervalos de temperatura, enquanto poucos elementos, como o boro e o titânio, possuem pressões menores (Figura 8). Consequentemente, muitos elementos podem ser removidos por destilação a partir do silício líquido.

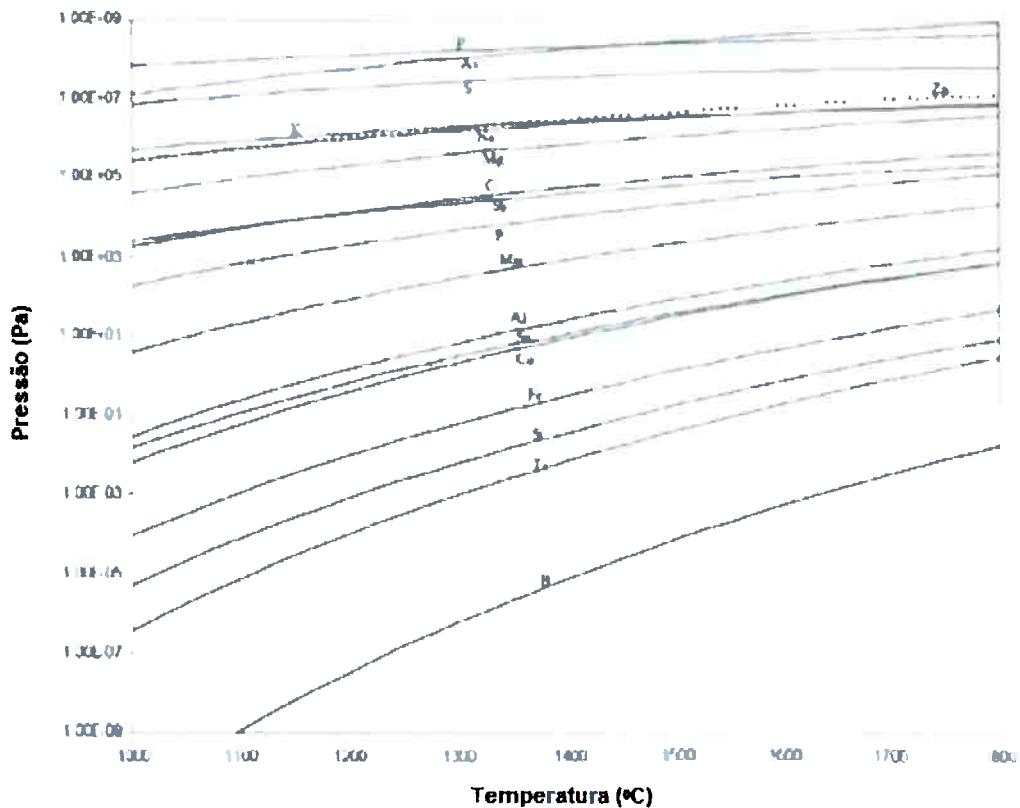


Figura 8- Variação da pressão de vapor padrão de substâncias puras com a temperatura (TANGSTAD et al., 2012)

Termodinamicamente, é possível destilar as impurezas a partir do silício líquido se a condição expressa pela equação 10 for atendida:

$$p_i/p_{Si} > N_i/N_{Si} \quad \text{Equação 10}$$

Onde p_i é a pressão parcial do soluto ou impureza e p_{Si} é a pressão parcial de silício na fase gasosa; N_i é a fração molar de soluto e N_{Si} é a fração molar de silício no banho. A pressão parcial do soluto é dependente da composição química de acordo com a equação 11:

$$p_i = \gamma_i^0 \cdot N_i \cdot p_i^0 \quad \text{Equação 11}$$

Onde γ_i é o coeficiente de atividade do soluto e p_i^0 é a pressão de vapor padrão do soluto (impureza).

Além do critério termodinâmico é necessário avaliar o critério cinético do processo. Portanto, um critério fundamental é que a relação da taxa de evaporação do soluto, V_i , com a taxa de evaporação de Si, V_{Si} , deve ser maior que a relação entre as respectivas concentrações de soluto, N_i , e de silício, N_{Si} no metal líquido. Esse critério é resumido pela equação 12:

$$\frac{V_i}{V_{Si}} > \frac{N_i}{N_{Si}} \quad \text{Equação 12}$$

Baseado na equação de Hertz-Langmuir-Knudsen para a evaporação de substâncias no vácuo, um critério de volatilidade para refino no vácuo foi desenvolvido. A equação 13 descreve esse critério:

$$\alpha = \frac{\gamma_i^0 \cdot p_i^0}{p_{Si}^0} \left(\frac{M_{Si}}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 13}$$

Onde α indica a taxa relativa de refino quando uma evaporação monoatômica controla a taxa de refino. Para $\alpha > 1$ é possível remover a impureza a partir do silício fundido. No entanto, para $\alpha \leq 1$ a remoção ocorre com elevada perda de massa de Si. Para $\alpha < 1$ não ocorre à remoção de impurezas a partir do silício fundido e é necessária outra técnica de remoção.

3.2.2.4. Refino de silício através da solidificação direcional

Esta seção foi baseada no capítulo 4 do *Compendium: New solar grade silicon production processes*, editado por Tangstad, M. e Safarian, J. (2012).

A solidificação direcional está presente na maioria das rotas desenvolvidas para a produção de Si-GS e pode ser utilizada uma ou duas vezes na sequencia de refino. A solidificação direcional ocorre quando o calor para esfriar o metal fundido até a temperatura de solidificação e o calor latente gerado na interface de solidificação são removidos ao longo de uma única direção. Na solidificação direcional os grãos estão alinhados com a direção de extração de calor.

O refino por solidificação direcional se baseia na macrosegregação de soluto, devido à diferença de solubilidade de impurezas no silício no estado líquido e no estado sólido. Portanto, o grau de purificação depende tanto das propriedades termodinâmicas do silício, no estado líquido e sólido, como das propriedades termodinâmicas das impurezas presente inicialmente no silício líquido.

A distribuição de soluto na interface sólido-líquido durante a solidificação pode ser descrita pelo coeficiente de segregação, K_o , também conhecido como coeficiente de partição, como mostra a equação 14 (Tangstad, et al., 2012):

$$K_o = C_s / C_l \quad \text{Equação 14.}$$

Onde C_s é a concentração de soluto na fase sólida na interface sólido-líquido e C_l é a concentração de soluto na fase líquida na interface sólido-líquido.

Para $K_o \geq 1$, a concentração de impureza no sólido é maior ou igual a concentração de impureza no fase líquida. Portanto, o refino por solidificação direcional não ocorre.

Para $K_o < 1$, a concentração de impureza no sólido é menor que a concentração de impurezas na fase líquida. Neste caso, o refino por solidificação direcional ocorre.

Impurezas metálicas geralmente possuem um baixo coeficiente de segregação no silício, enquanto que boro, fósforo e carbono possuem elevados coeficientes e não podem ser refinados por solidificação direcional.

Estes processos e outros que não foram descritos aqui, se conectados em uma sequência correta produzem silício de elevada pureza através de uma rota mais eficiente e de menor custo, se comparada com a rota química, viabilizando a produção de Si-GS, de maneira a atender as necessidades do crescente e promissor mercado de dispositivos fotovoltaicos, e assim, desatrelando essa indústria à produção de Si-GE.

3.2.2.5. Lingotamento contínuo

O processo de lingotamento contínuo geralmente consiste nas seguintes etapas (PEREIRA, 2004):

- Alimentação do molde por um fluxo de metal líquido através de um distribuidor;
- formação de uma casca solidificada no molde de cobre resfriado a água;
- extração contínua da peça por meio dos rolos extractores;
- remoção de calor do veio por meio de sprays de água de resfriamento;
- remoção de calor do veio apenas por convecção natural e radiação;
- corte no comprimento desejado e remoção das peças.

A Figura 9 mostra um esquema do processo de lingotamento contínuo de aço.

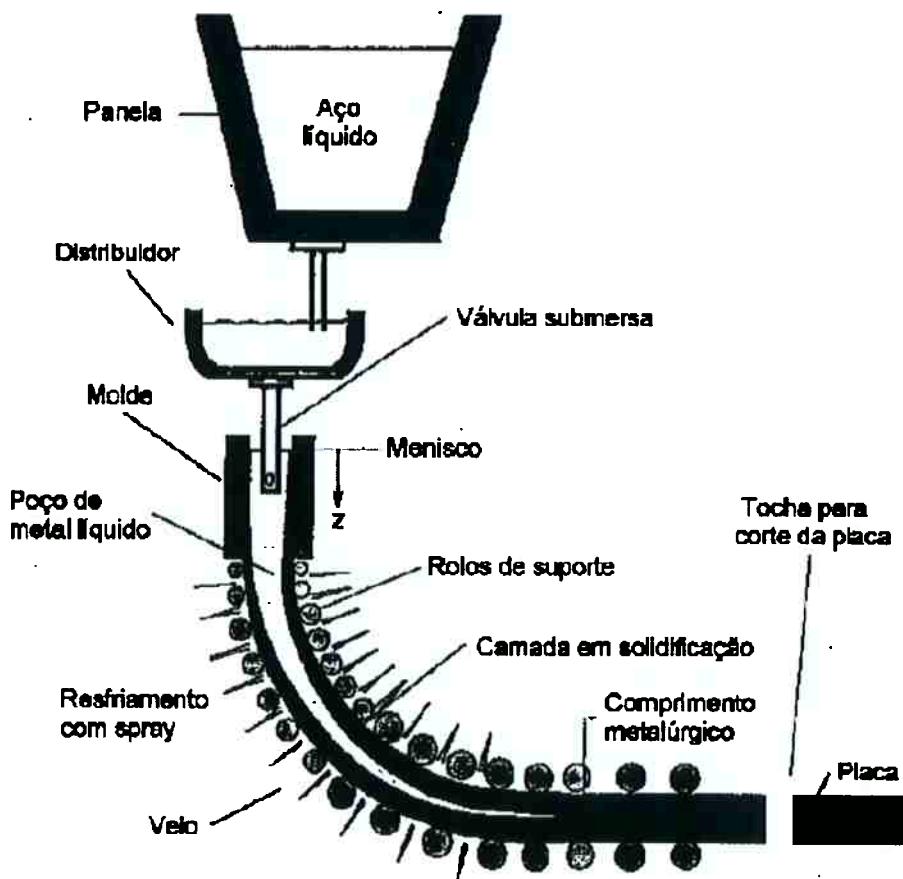


Figura 9- Esquema do processo de lingotamento contínuo de aço.

No lingotamento contínuo de silício em forno de feixe de elétrons, o silício é inicialmente fundido pelo feixe em um suporte de cobre refrigerado com água. Após a fusão total do silício, inicia-se a alimentação com grânulos de silício e o deslocamento do suporte de cobre. Um cristalizador de cobre também refrigerado a água serve como molde. O processo de fusão ocorre no vácuo no interior da câmara do forno. A Figura 10 mostra um esquema do lingotamento contínuo de silício no forno de feixe de elétrons.

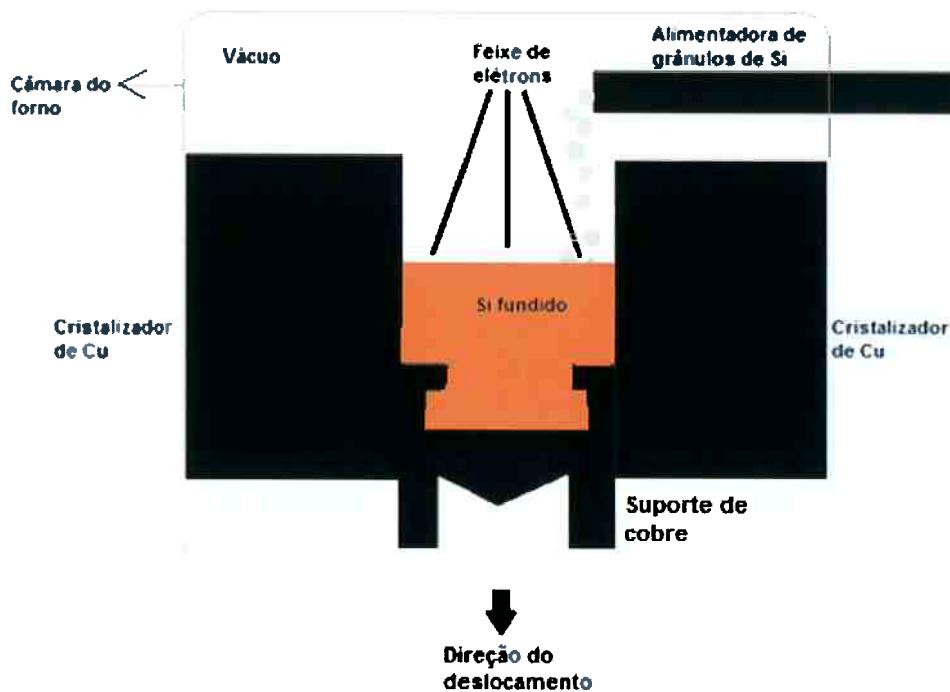


Figura 10- Mostra um esquema do lingotamento contínuo de silício no forno de feixe de elétrons.

3.3. Solidificação de materiais puros em cilindros circulares retos

Esta seção foi baseada no capítulo 4 do livro: *Principles of solidification. An introduction to modern casting and crystal growth concepts*, de Glicksman (2011).

Os iniciadores de Si-GE solidificados no suporte de cobre antes do início do processo de lingotamento contínuo são cilíndricos e podem ser considerados materiais puros. O objetivo dessa seção é calcular um tempo de solidificação para compara-lo com tempo de solidificação obtido pela simulação. As equações e o gráfico dessa seção podem ser utilizados para estimar um tempo aproximado de solidificação para esses iniciadores, quando outros recursos não estiverem disponíveis.

Para a solução desse problema, considera-se que a solidificação ocorre sob um regime quase estacionário. Isso significa que a distribuição de temperatura é assumida linear dentro da camada solidificada em qualquer instante futuro, ou seja, o campo de temperatura age como se a camada de solidificação fosse estática e conduz passivelmente o calor latente da interface sólido-líquido, em $r = \dot{r}(t)$, para a superfície de transferência de calor e para o meio, em $r=R_0$. Em outras palavras, em qualquer $t \geq 0$, a porção solidificada de metal fundido tem tempo suficiente para desenvolver o seu campo de temperatura de estado estacionário, estabelecido entre a interface sólido-líquido, que é mantida à temperatura de fusão, T_m , e a superfície de transferência de calor, que é mantida a temperatura T_w . A Figura 11 é um esboço do sistema.

O início da solidificação ocorre em $t=0$ e é o instante logo após o vazamento do metal puro fundido a uma temperatura um pouco maior que a temperatura de fusão, T_m . O resfriamento convectivo do sistema de solidificação permite que ocorra a transferência de calor para o exterior a partir da superfície do sólido, em $r=R_0$. R_0 separa o sistema de solidificação do meio ambiente. Em longas distâncias, para $r \gg R_0$, a temperatura é igual a T_∞ . O resfriamento do ambiente é caracterizado pelo o coeficiente de transferência de calor, h .

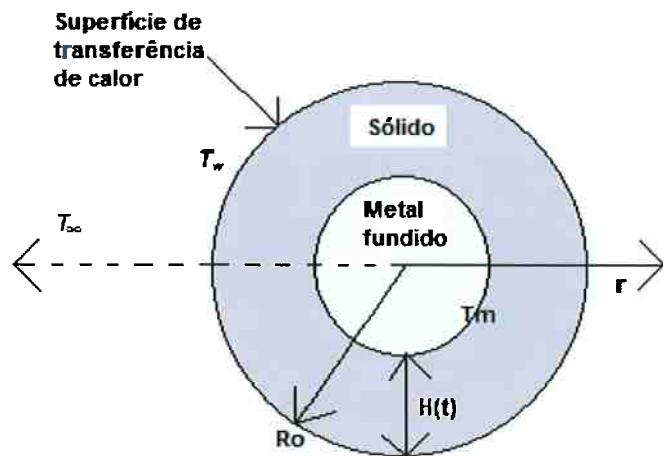


Figura 11- Esboço de um cilindro circular reto solidificando-se. O cilindro é preenchido com metal fundido puro a uma temperatura um pouco a cima do seu ponto de fusão, T_m . O interior do cilindro solidifica através da condução do calor latente liberado até a superfície de transferência de calor. A superfície de transferência de calor está localizada em R_o a uma temperatura T_w . O grau de solidificação é medido pela função $H(t)$, adaptado de Glicksman (2011).

No caso do cilindro, a lei de Fourier para condução de calor é utilizada em coordenadas cilíndricas (r, θ, z) para determinar o campo térmico, os gradientes e o fluxo de calor. O fluxo de calor latente, \dot{q}_r , é liberado uniformemente na direção radial ao longo da variável angular, θ , a partir da interface sólido-líquido cilíndrica quase estacionária, localizada em $r(t) = R_o - H(t)$. O fluxo de calor externo, quase estático, por unidade de comprimento, ao longo do eixo z , que passa através qualquer superfície cilíndrica arbitrária localizada dentro do anel sólido, $R_o - H(t) \leq r \leq R_o$, pode ser escrito pela equação 15:

$$\dot{q}_r = -2\pi k_s r \frac{\partial T}{\partial r} \quad \text{Equação 15.}$$

Onde k_s é a condutividade térmica no sólido, T é a temperatura e r é o raio.

Separando as variáveis da equação 15 e integrando, obtém-se a equação 16:

$$\dot{q}_r = \frac{2\pi k_s}{\ln\left(\frac{R_o}{R_o - H(t)}\right)} (T_m - T_w) \quad \text{Equação 16.}$$

Onde Ro é o raio do cilindro $H(t)$ é a espessura da camada solidificada em função do tempo, t é o tempo, T_m é a temperatura de fusão do material e T_w é a temperatura da superfície de transferência de calor.

A equação 16 mostra que a corrente total de calor que passa através de uma peça fundida é proporcional a queda de temperatura transversalmente do anel sólido, com o coeficiente interno de transferência de calor, ou condutância, igual ao denominador. A resistência térmica associada com a condução de calor interna é o inverso da condutância. À medida que as resistências térmicas são somadas – como resistências elétricas em um circuito em série – a resistência térmica do resfriamento externo newtoniano pode ser adicionada e em seguida o calor gerado na interface sólido-líquido pode ser balanceado com o fluxo de calor ao longo de todo o sistema. A equação 17 mostra o balanço térmico para a fundição de peças cilíndricas em um ambiente fluido:

$$\frac{k_s(T_m - T_\infty)}{\frac{k_s}{Ro h} + \ln\left(\frac{Ro}{Ro - H(t)}\right)} = \rho \Delta H_f (Ro - H(t)) \frac{dH(t)}{dt} \quad \text{Equação 17.}$$

Onde T_∞ é a temperatura a uma distância muito maior que Ro , h é o coeficiente de transferência de calor, ρ é a densidade do material e ΔH_f é a entalpia de fusão do material.

As seguintes quantidades são substituídas na equação 17:

1. Relação entre a camada solidificada e o raio do cilindro: $\zeta \equiv H(t) / Ro$
2. Número de Stefan: $St \equiv c_p (T_m - T_\infty) / \Delta H_f$.
3. Difusividade térmica: $\alpha \equiv k_s / \rho c_p$.
4. Número de Biot: $Bi \equiv hRo / k_s$.
5. Número de Fourier: $Fo \equiv \alpha t / Ro^2$.
6. Tempo de solidificação adimensional: $\tau = St \cdot Fo$.

Vários passos algébricos são realizados para se obter a equação 18, que é uma relação desejável entre o tempo de solidificação adimensional, τ , e a relação de espessura de solidificação, ζ , para o cilindro.

$$\tau = \frac{1}{Bi} \left(\zeta - \frac{\zeta^2}{2} \right) + \frac{1}{4} (2(\zeta - 1)^2 \ln(1 - \zeta) - \zeta(\zeta - 2)) \quad \text{Equação 18}$$

A Figura 12 mostra curvas semi-logarítmicas da equação 18, sendo que no eixo x está localizado o tempo adimensional de solidificação, τ , e no eixo y a relação de espessura, ζ , em função do número de Biot.

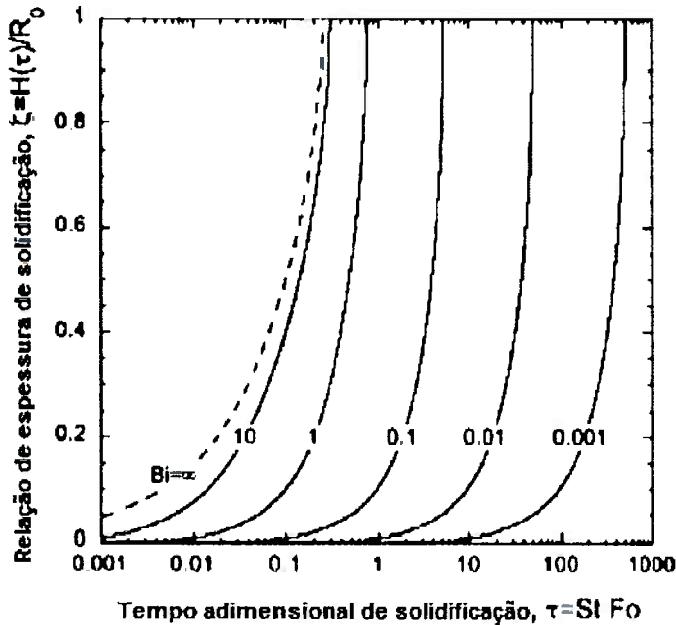


Figura 12- Progresso da solidificação em cilindros circulares retos, monitorado pela função $\zeta=H(t)R_0$, para vários números de Biot, em função do tempo de solidificação adimensional. Em geometrias cilíndricas, o comportamento da solidificação varia levemente para números de Biot acima de 10, adaptado de Glicksman (2011).

Se $\zeta = 1$, obtém-se a equação 19:

$$\tau = \frac{1}{2Bi} + \frac{1}{4} \quad \text{Equação 19}$$

Substituindo τ e Bi respectivamente por: $\frac{k_s(T_m - T_\infty)}{\rho \Delta H_f R_0^2} t$ e $\frac{h R_0}{k_s}$ obtém-se a equação 20:

$$t = \left(\frac{Ro}{2h} + \frac{Ro^2}{4k_s} \right) \frac{\rho \Delta H_f}{(T_m - T_\infty)} \quad \text{Equação 20}$$

Uma observação deve ser feita à aplicação da aproximação da solidificação quase estática. As medidas de solidificação nessas condições são sempre teoricamente menores em relação às medidas feitas sob condições mais realistas.

3.4. Comportamento mecânico do silício

Embora um monocrystal de silício seja um material frágil que falha sem apresentar deformação plástica, a comparação de suas propriedades mecânicas com as de outros materiais, leva-se a conclusão de que o silício não é tão frágil como se imagina. O módulo de Young do silício pode variar entre 130 a 180 GPa, dependendo da orientação e do tipo de carregamento em que a estrutura está submetida (HOPCROFT, et al., 2010). O silício policristalino possui módulo de Young médio de 160 GPa, coeficiente de Poisson de 0,2 e módulo de cisalhamento de 65 GPa (HOPCROFT, et al., 2010). A dureza Knoop do silício é de 850 e está próxima a do quartzo, um pouco abaixo do cromo (935), e é quase duas vezes maior que a do níquel (557), ferro e de muitos vidros comuns (530) (PETERSEN, 1982).

Apesar das evidências quantitativas, não se pode afirmar que o silício é um material mecanicamente resistente, pois a manufatura de wafers mostra que o silício trinca e lasca facilmente (PETERSEN, 1982).

O silício tem uma tendência para clivar ao longo de planos cristalográficos, principalmente quando cantos, superfícies ou defeitos causam tensões concentradas e orientadas ao longo de planos de clivagem (PETERSEN, 1982). Processos em alta temperatura geram tensões internas que se somado a cantos, superfícies ou defeitos produzem concentrações de tensão e a uma eventual fratura ao longo de planos de clivagem (PETERSEN, 1982).

O silício durante uma dentação de pequena escala apresenta uma descontinuidade no deslocamento durante o descarregamento e um fenômeno de histerese. Esses dois fenômenos são observados nos gráficos de carga-

deslocamento da Figura 13 e são peculiaridades do silício. O fenômeno de descontinuidade no deslocamento durante o descarregamento ocorre para picos de carregamentos por dentação maiores que 10 mN (Figura 11b). Para picos menores de carregamento por dentação, a descontinuidade é trocada por um fenômeno de histerese (Figura 13a) (PHARR, et al., 1990).

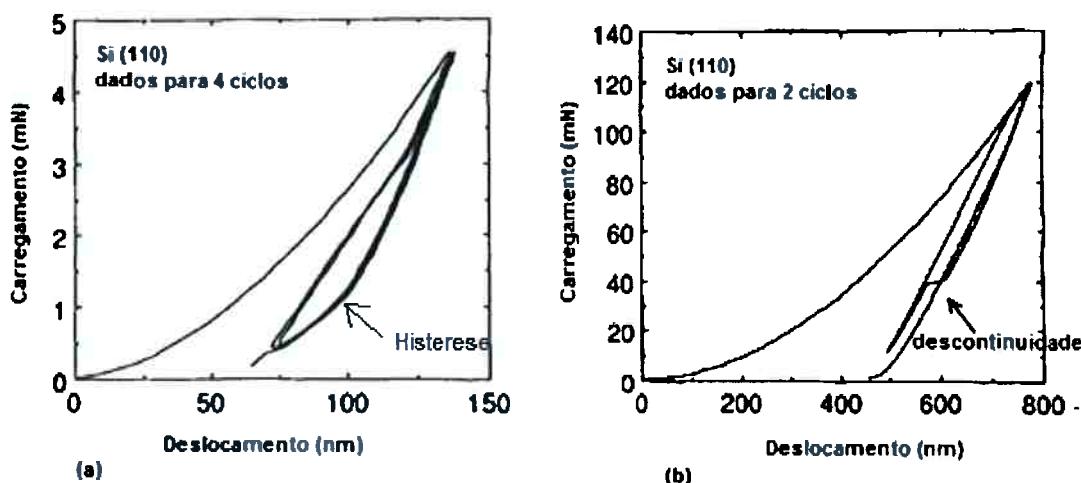


Figura 13- (a) Os dados exibem uma forte histerese o que é um comportamento característico em baixos picos de carregamento e (b) Os dados exibem uma descontinuidade na primeira curva de descarregamento o que é um comportamento característico de elevados picos de carregamento, adaptada de Pharr (1990).

A histerese pode ser explicada por uma transformação de fase induzida pela pressão de dentação. Neste caso, ocorre a transformação da estrutura cúbica do diamante para a estrutura do estanho- β (estanho branco). O valor da pressão hidrostática a qual a transformação ocorre está entre 11,3 e 12,4 GPa. No entanto, também se sabe que a transformação ocorre a pressões mais baixas na presença de tensões não hidrostáticas (PHARR et al., 1990).

As pressões utilizadas na dentação do silício está entre 11 e 12 GPa e são suficientes para induzir a transformação de fase (PHARR et al., 1990). A mudança de fase sob pressão provoca um grande decréscimo no volume por volta de 22% (PHARR et al., 1990). Após a remoção do penetrador, o deslocamento seria recuperado à medida que a transformação se invertesse. Entretanto, a transformação fornece curvas de carga-deslocamento diferentes

para o carregamento e para o descarregamento, evidenciando o fenômeno de histerese na dentação do silício observado na Figura 13a (PHARR et al., 1990).

A transição de fase diamante → estanho- β é cineticamente muito difícil. A rápida pressurização tende a transformar por completo a estrutura de diamante em estanho- β , entretanto, a transformação inversa não ocorre totalmente quando material é despressurizado, o que indica a ausência de um caminho de baixa energia para que a transformação inversa ocorra (University of Edinburgh - School of Physics and Astronomy).

A descontinuidade observada no gráfico da Figura 13b ocorre provavelmente devido à formação de trincas laterais localizadas abaixo da superfície, as quais se formam normalmente durante o primeiro carregamento (Figura 14) (PHARR et al., 1990).

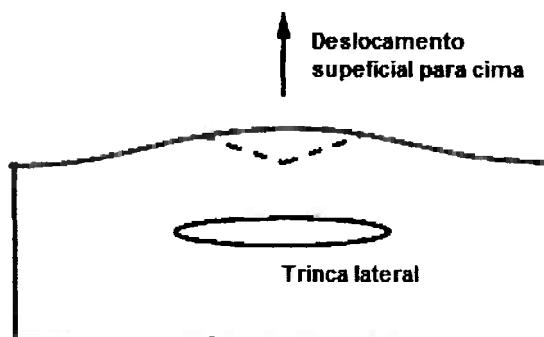


Figura 14- Representação esquemática de uma trinca lateral. A formação de uma trinca lateral causa o deslocamento da superfície para cima, adaptado de Pharr (1990).

O silício possui temperatura de transição dúctil-frágil em torno de 500⁰C (RITCHIE, 2003). Abaixo dessa temperatura o silício tem comportamento completamente frágil e fratura por clivagem transgranular em planos {111} e em planos {110} por clivagem para baixa energia ou velocidade de fratura (RITCHIE, 2003). Em temperaturas acima de 500 ⁰C o silício se torna gradualmente dúctil. O comportamento frágil do silício também é observado em altas taxas de deformação (RITCHIE, 2003). A resistência à fratura do Si-GE em temperaturas abaixo de 500 ⁰C está entre 1 e 20 GPa e depende do tamanho do defeito, do modo de carregamento, da orientação da microestrutura, do tamanho da amostra e do método de teste (RITCHIE, 2003). Para o silício com grau de pureza mais baixo que o eletrônico, a resistência à

fratura deve ser menor que 1 GPa, porque a maior quantidade de impurezas localizadas no contorno de grão fragiliza o material.

3.5. Tensões térmicas

Esta seção foi baseada no capítulo 7 do livro: *Understanding how components fail*, de Wulpi (2000).

A formação de tensões térmicas é resultante de dois fatores: calor e restrição. Tanto os fatores térmicos como os fatores de restrição devem estar presentes para gerar tensões residuais ou afetar o padrão de tensão residual do material. A tensão térmica pode ser mais bem entendida quando os seguintes exemplos são considerados:

1. Uma barra metálica expande em todas as direções quando aquecida uniformemente a uma temperatura subcrítica. Isto é, o volume aumenta devido à expansão térmica. Esta expansão é mostrada pela linha tracejada na Figura 15. Assumindo que não há transformações de fases ou efeitos do meio, a barra retornará à forma e ao tamanho original quando resfriada uniformemente até a temperatura ambiente. Como não há restrições, apenas calor foi fornecido à barra, tensões residuais não serão geradas.



Figura 15- Expansão e contração sem restrição. Adaptado de Wulpi (2000).

2. Se uma barra metálica idêntica é precisamente encaixada entre dois pilares e igualmente aquecida sem transferir calor para os pilares, a barra metálica expandirá novamente até atingir um volume igual ao da barra do primeiro exemplo (Figura 16). No entanto, uma vez que existe uma restrição longitudinal, não é possível aumentar o comprimento e, portanto, o tamanho da

seção transversal da segunda barra deve exceder ao da primeira. Quando resfriada a temperatura inicial, a segunda barra torna-se mais curta do que a primeira, se desprendendo dos pilares. Como no primeiro exemplo, não há geração de tensão residual, porque a barra é restrinida apenas no aquecimento e não durante o resfriamento.



Figura 16- Expansão com restrição e contração sem restrição. Adaptado de Wulpi (2000).

3. Agora vamos integrar a barra aos pilares como a Figura 17. Novamente assume-se que não há transferência de calor nas extremidades da barra. Se a barra é aquecida à mesma temperatura dos exemplos anteriores, ela expandirá até atingir o mesmo volume previsto anteriormente, mas durante o resfriamento ela reagirá de maneira diferente. Enquanto resfria até temperatura ambiente, a barra contrai e tenta desprender-se dos pilares, como no segundo exemplo. No entanto, agora existe uma restrição axial durante o resfriamento que impede o desprendimento da barra, gerando, portanto, uma tensão residual de tração na porção da barra que tenta contrair e se afastar dos pilares. Portanto, a última parte a resfriar está sujeita a uma tensão residual de tração e a barra poderá fraturar, se essa tensão gerada exceder o limite de resistência à tração do material que constitui a barra metálica.

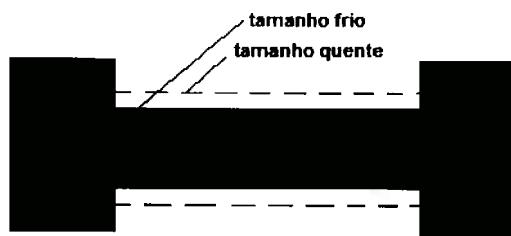


Figura 17- Expansão e contração com restrição. Adaptado Wulpi (2000).

3.6. Fratura frágil

Esta seção foi baseada no capítulo 8 do livro: *Understanding how components fail*, de Wulpi (2000).

As fraturas frágeis possuem certas características que permitem serem identificadas corretamente. Estas são:

- Não existe deformação plástica ou permanentemente grosseira do material na região da fratura, embora possa existir deformação permanente em outras localizações onde a fratura dúctil pode ocorrer.
- A superfície da fratura frágil é perpendicular à força de tração. Portanto, a direção da tensão de tração que causa a fratura pode ser facilmente identificada.
- Marcas características sobre a superfície da fratura frequentemente apontam para o local da origem da trinca. Existem dois padrões de marcas bem definidos para as fraturas frágeis, os quais podem ser vistos na Figura 18 e na Figura 19. Na Figura 18, as marcas têm a forma de um V e o conjunto delas se parece com uma “espinha de peixe” que apontam para a origem da fratura. Na Figura 19, as marcas tem o padrão de linhas radiais emitidas a partir da origem da trinca, o que se parece com um “leque”. Em muitos casos as marcas são extremamente finas e difíceis de serem reconhecidas sem que uma luz forte seja posicionada de modo que apenas as escoriações da superfície da fratura sejam projetadas. Fraturas frágeis de metais extremamente duros e de grãos muito finos possuem pouco ou nenhum padrão visível. Nestes casos, é muito difícil localizar a origem da fratura.

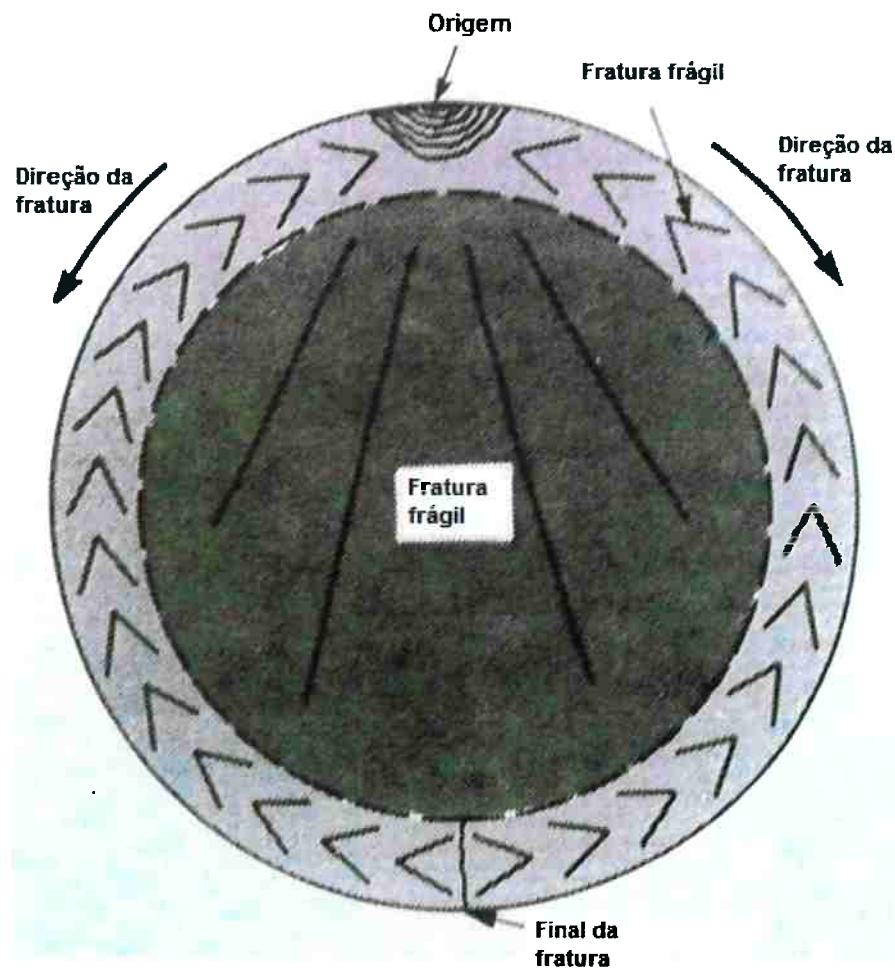


Figura 18- Esboço da fratura de um eixo endurecido mostrando marcas em V apontadas para a origem da fratura, adaptado de Wulpi (2000).

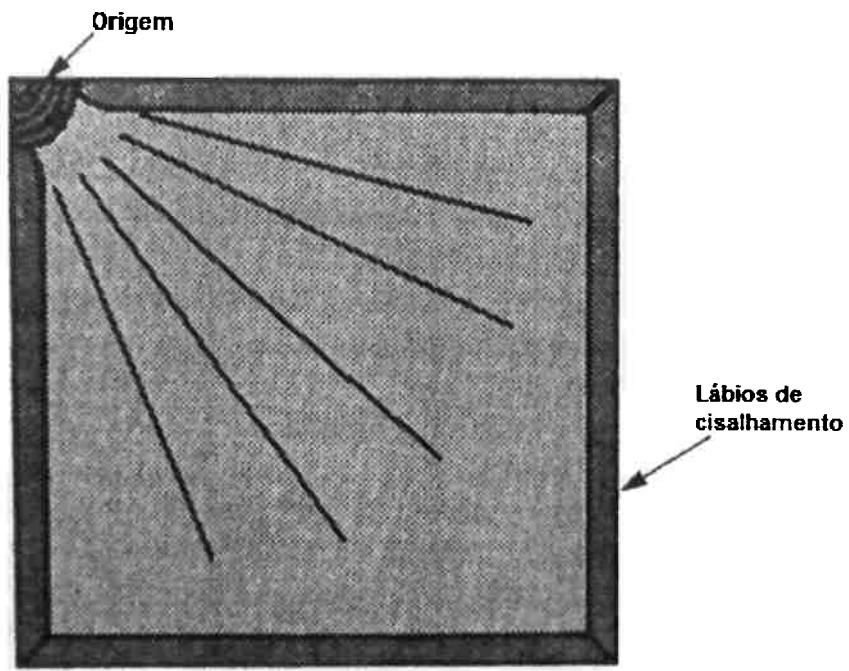


Figura 19- Esboço de um padrão de fratura frágil em um metal moderadamente duro. Nota-se que as linhas irradiiam da região da origem da trinca localizada no canto superior esquerdo, adaptado de Wulpi (2000).

A trinca de fratura frágil geralmente pode-se propagar por duas maneiras diferentes: clivagem ou fratura intergranular. Em muitos casos é necessário o estudo da superfície da fratura por microscopia eletrônica de varredura, MEV.

As fraturas por clivagem são caracterizadas pela divisão dos cristais ou grãos ao longo de um plano cristalográfico específico sem respeitar os contornos de grão, como mostra a Figura 20. Uma vez que a trinca atravessa os grãos, ela recebe o nome, frequentemente, de transgranular ou transcristalina. A fratura por clivagem é o modo mais comum de fraturas frágeis. Neste tipo de fratura, o contorno de grão não está enfraquecido pela ação do meio ou de processo específico.

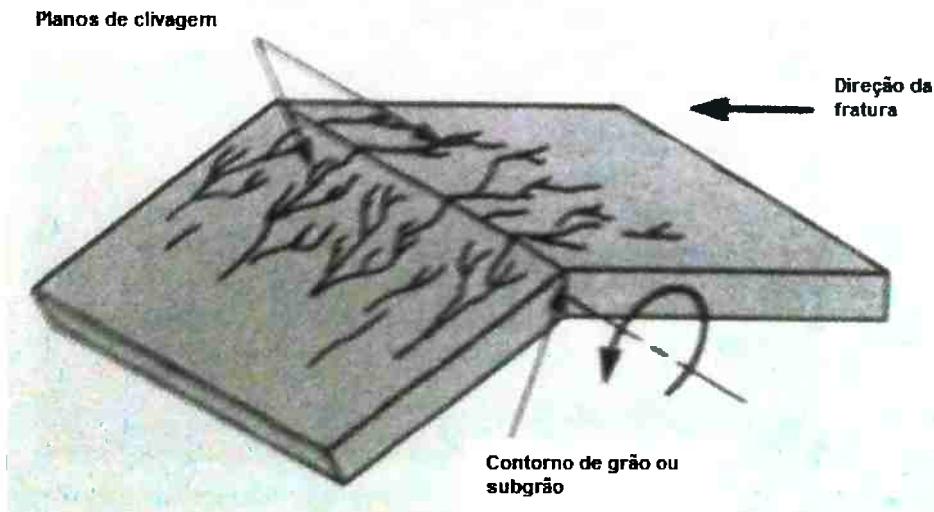


Figura 20- Modelo de fratura por clivagem mostrando a direção da fratura, os planos de clivagem e contornos de grão de baixo ângulo ou subgrão, adaptado de Wulpi (2000).

Uma típica fratura de clivagem é observada por microscopia eletrônica de varredura, MEV, na Figura 21. Nesta figura, observa-se que o padrão caracteriza-se pela união de sulcos microscópicos, que se parece com os afluentes de um rio que se juntam para formar o rio principal. Este padrão revela a direção percorrida pela fratura. A fratura propaga-se na mesma direção da água no fluxo de um rio: “rio abaixo”.

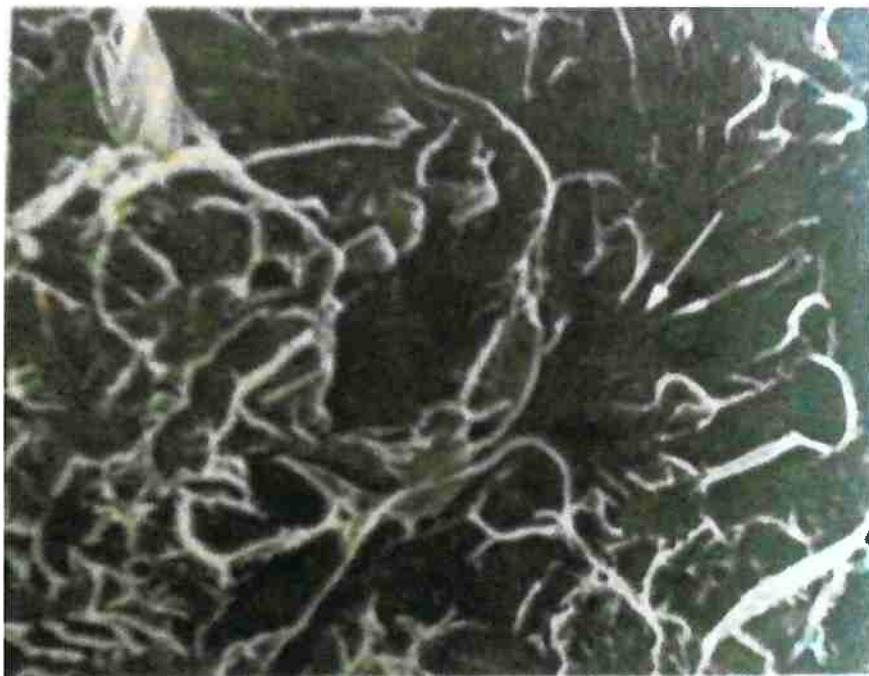


Figura 21- Fratura de clivagem para um aço temperado observada no microscópio eletrônico de varredura, MEV (aumento de 2000x). Nota-se a progressão das “marcas de rio” na direção da seta. Os contornos de grãos são atravessados sem efeito aparente (WULPI, 2000).

A fratura intergranular é aquela que segue o contorno de grão, enfraquecido por alguma razão. As razões para o enfraquecimento dos contornos de grãos são pouco entendidas. Em certas condições, alguns metais estão sujeitos à migração ou a difusão de elementos ou compostos fragilizantes para o contorno de grão. Uma típica fratura intergranular é mostrada na Figura 22.

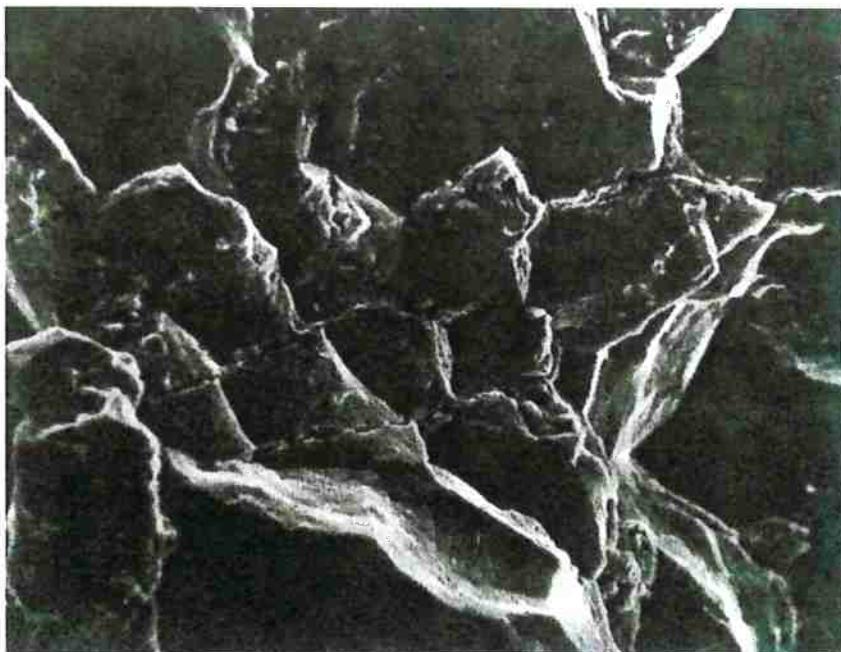


Figura 22- Fratura intergranular de um aço temperado vista no microscópio eletrônico de varredura, MEV (aumento de 2000x). Nota-se que a fratura ocorre entre os grãos e que parte da forma de grãos individuais é revelada (WULPI, 2000).

Um das teorias utilizadas para determinar o critério de ruptura de materiais frágeis é a teoria de Rankine. A teoria de Rankine impõe que as tensões principais no estado de tensões analisado não podem ser iguais ou maiores que a máxima tensão normal encontrada para o material em ensaios uniaxiais de tração e compressão. A Figura 23 mostra uma representação gráfica do critério de Rankine.

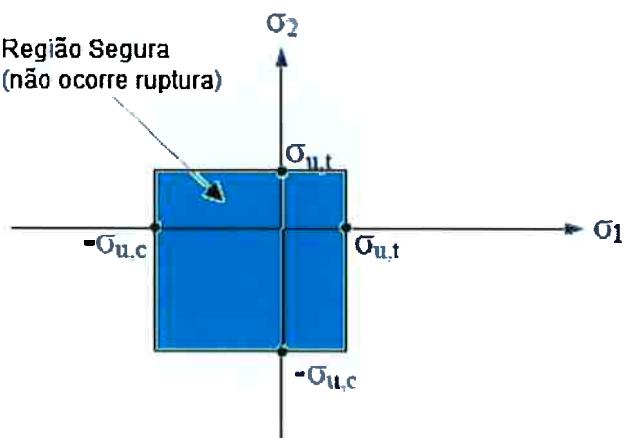


Figura 23- Representação gráfica da teoria de Rankine.

3.7. Método de elementos finitos

Em 1943, através de um artigo, o matemático Courant tornou público o método de elementos finitos, no entanto, não houve muito entusiasmo no meio acadêmico, pois naquela época não havia computadores capazes de fazer grandes quantidades de cálculos. Os primeiros programas de cálculo pelo método dos elementos finitos só surgirão na década de 60 e não tinham o valor comercial que estes programas têm hoje.

O método de elementos finitos, MEF, consiste em uma técnica de soluções numéricas aproximadas, as quais permitem analisar e solucionar diversos tipos de problemas físicos, decompondo o domínio do problema em vários subdomínios de geometria simples que recebe o nome de elementos finito (ECHEVERRI, 2012).

O método considera um conjunto de elementos interligados e exige que nestes elementos os deslocamentos sejam compatíveis, sendo que as forças internas devem estar em equilíbrio em determinados pontos compartilhados por vários elementos. Estes pontos compartilhados recebem o nome de nós e a divisão do domínio dá-se o nome de malha ou rede de elementos finitos (ECHEVERRI, 2012).

Atualmente, quase todas as áreas de engenharia utilizam esse método para obter soluções numéricas aproximadas para sistemas irregulares ou complexos. O método de elementos finitos pode ser aplicado na análise de tensões e deformações e no estudo da transferência de calor, além de obter soluções numéricas na área de mecânica dos fluidos, reologia e eletromagnetismo.

Para iniciar a modelagem computacional de um fenômeno físico devem-se identificar os fatores que influenciam de maneira relevante o problema. Portanto, devem-se escolher, de maneira adequada, as variáveis dependentes e independentes que descrevem o problema, o que resulta em um modelo matemático constituído por um conjunto de equações diferenciais parciais, entre as quais se incluem a equação de Poisson, Laplace, Helmholtz, Navier-Stokes e outras (ECHEVERRI, 2012). Por fim, as soluções do modelo matemático são obtidas por métodos numéricos no programa de cálculo.

4. Materiais e Métodos

Lingotes de silício foram produzidos por lingotamento contínuo e foram preparados para serem observados por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os lingotes passaram por um a análise química para verificar o grau de refino e de contaminação a que foram submetidos durante o processo de lingotamento contínuo. Simulações foram feitas para melhor avaliar as tensões térmicas originadas após a solidificação de iniciadores de silício.

4.1. Lingotamento contínuo

O lingotamento contínuo de silício foi feito em um forno de feixe de elétrons do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). A Figura 24 mostra uma visão geral do forno de feixe de elétrons durante o processo de lingotamento contínuo.

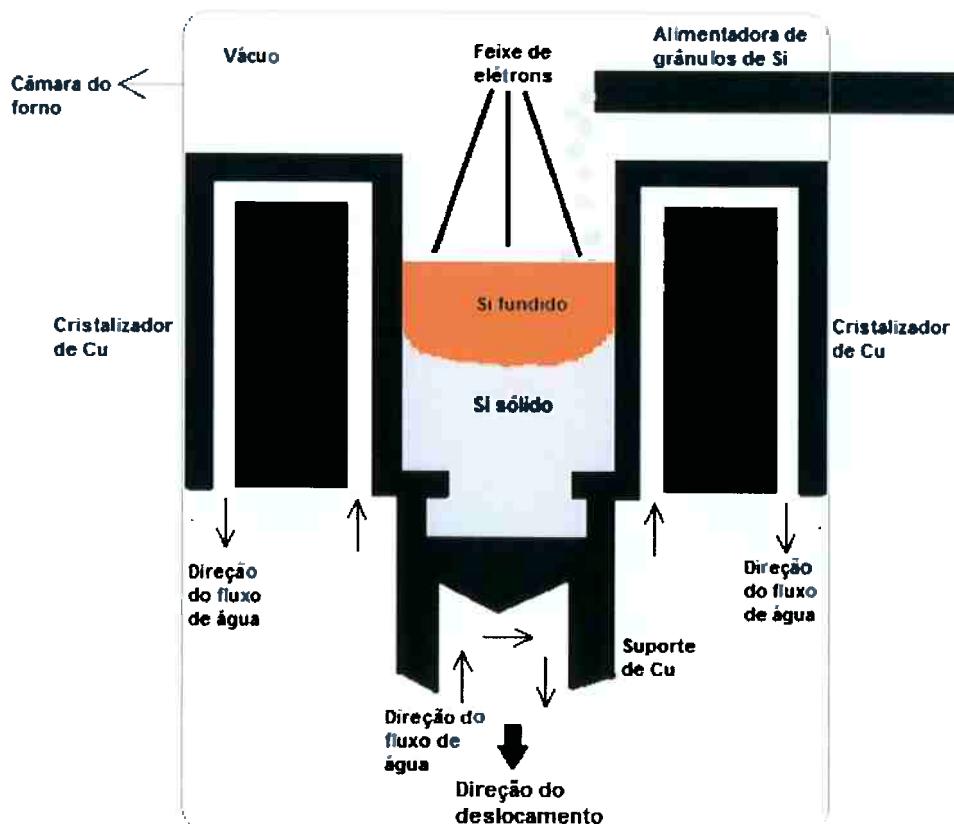


Figura 24- Mostra uma visão geral do forno de feixe de elétrons

A Figura 25a mostra uma visão externa da câmara do forno e a Figura 25b mostra a lingoteira localizada abaixo do forno que é conectada ao fundo da câmara. Utilizou-se um cristalizador de 60 mm de diâmetro, uma alimentadora de grânulos de Si-GM observados na Figura 26a e um suporte de cobre (Figura 26b). A pressão na câmara do forno é da ordem de 10^{-4} Pa. A Tabela 1 mostra as condições para cada corrida de lingotamento contínuo.

Tabela 1- Condições para cada corrida de lingotamento contínuo.

| Corrida | Potência do feixe (kW) | Pintura | Iniciador | Alimentação |
|---------|------------------------------|---------|-----------|-------------|
| EB43 | 20 | Não | Não | ----- Si-GM |
| EB44 | 20 | Não | Não | ----- Si-GM |
| EB46 | 20 | Sim | Sim | Si-GM Si-GM |
| EB47 | 20 | Sim | Sim | Si-GE Si-GM |
| EB48 | 20 | Sim | Sim | Si-GE Si-GM |

As duas primeiras corridas, EB43 e EB44, não tiveram a parede do cristalizador pintada com nitreto de silício, Si_3N_4 . Essas duas corridas foram realizadas apenas com Si-GM. Inicialmente, carrega-se o suporte de cobre com Si-GM e fecha-se a câmara. Quando uma pressão da ordem de 10^{-4} Pa é atingida no interior da câmara, o feixe é ligado e inicia-se a fusão do silício depositado no suporte de cobre. Quando o silício depositado está totalmente fundido, inicia-se, simultaneamente, o carregamento com grânulos de Si-GM e o deslocamento para baixo do suporte de cobre, a uma velocidade de aproximadamente 4mm/min. Tenta-se atingir o estado estacionário, no qual o nível de silício fundido no cristalizador se mantém constante. A corrida termina quando o nível de silício no cristalizador começa aumentar. Isso indica que houve a ruptura do lingote, ou seja, o lingote não está mais conectado ao suporte de cobre que continua descendo. Neste instante, o feixe de elétrons é desligado e inicia-se a solidificação do material que ainda está líquido. Após a solidificação, a câmara do forno é pressurizada e aberta, sendo o lingote removido do cristalizador.

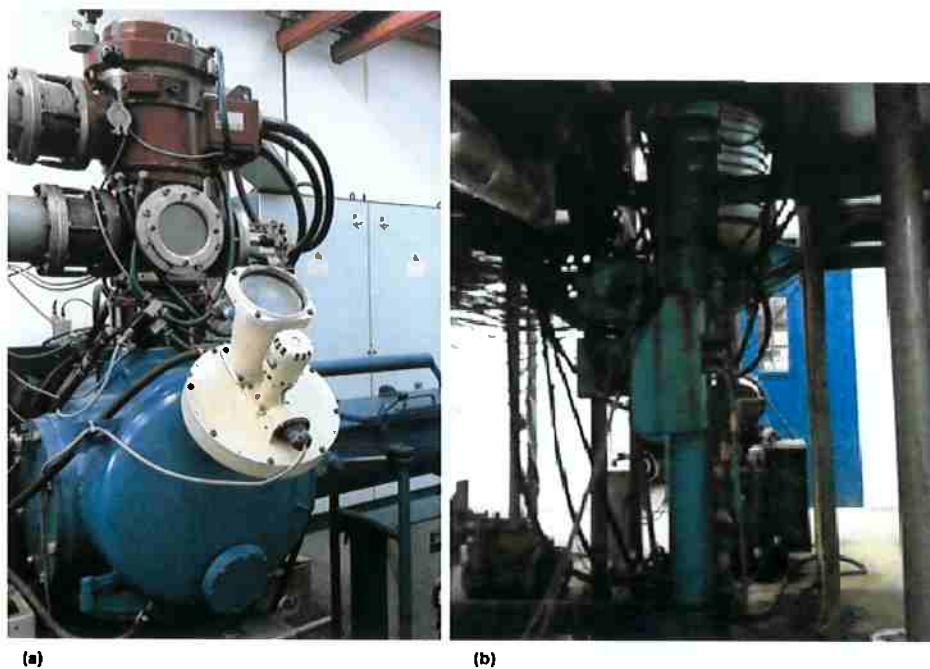


Figura 25- Forno de feixe de elétrons do IPT. (a) Parte superior do forno. Visão externa da câmara do forno e da alimentadora de grânulos. (b) Parte inferior do forno. Visão da lingoteira que está conectada ao fundo da câmara do forno.



Figura 26- Visão interna da câmara do forno. (a) Visão do cristalizador de 60 mm de diâmetro, no qual é encaixado o suporte de cobre pela parte inferior e a alimentadora de grânulos localizada acima do cristalizador. (b) suporte de cobre.

Nas três seguintes corridas (EB 46, EB47 e EB48), a parede do cristalizador foi pintada com Si_3N_4 para diminuir o atrito entre a parede do cristalizador e a parede do lingote de silício durante o lingotamento contínuo.

Pesquisadores americanos, japoneses e europeus vêm, desde 1985 aproximadamente, obtendo valores muito baixos de coeficiente de atrito, na faixa de 0,002 a 0,008 em laboratório, para as cerâmicas de SiC (carbeto de silício) ou de Si_3N_4 (nitreto de silício), (FERREIRA, 2008). Devido ao baixo coeficiente de atrito, o Si_3N_4 dissolvido em água foi utilizado para pintar a parede do cristalizador. Após a pintura o cristalizador é colocado em uma estufa para que a água seja evaporada. Depois da secagem, o cristalizador é recolocado na câmara do forno.

Nas corridas EB46, EB47 e EB48, um iniciador de silício é fundido no suporte de cobre, antes do início do processo de lingotamento. Na corrida EB46, o iniciador é produzido com silício de grau metalúrgico. Nas corridas EB47 e EB48, ambos os iniciadores são feito de silício grau eletrônico.

Nas corridas EB46, EB47 e EB48, a preparação para o lingotamento seguiu as seguintes etapas:

1. Remoção e pintura do cristalizador;
2. Secagem em uma estufa por 1h a uma temperatura de 130^0C ;
3. Recolocação do cristalizador na câmara do forno;
4. Encaixe do suporte de cobre no cristalizador;
5. Carregamento manual do silício no suporte de cobre;
6. Produção do iniciador de silício: o silício depositado anteriormente no suporte de cobre é fundido pelo feixe de elétrons em uma pressão da ordem de 10^{-4} Pa. Após a fusão completa do silício depositado, o feixe é desligado e o silício solidifica no suporte de cobre.

Após a solidificação do iniciador, a câmara do forno é novamente evacuada. O feixe é ligado e funde-se a superfície do iniciador. Quando a superfície está totalmente fundida, inicia-se a alimentação com grânulos de silício de grau metalúrgico e o deslocamento para baixo do suporte de cobre a uma velocidade de 4mm/min.

4.2. Solidificação de um iniciador de silício no suporte de cobre

A parede do cristalizador foi pintada com uma solução de Si_3N_4 . Após a pintura e a secagem, o cristalizador foi recolocado na câmara do forno. Após a recolocação do cristalizador, o forno foi carregado com uma quantidade suficiente de Si-GE para cobrir todo o suporte de cobre. O silício depositado no suporte de cobre é completamente fundido pelo feixe de elétrons a uma tensão de 20kV, a uma pressão de 0,0002 Pa, aproximadamente. Após a fusão total do material, o feixe é desligado e inicia-se a solidificação.

4.3. Preparação da macrografia do lingote da corrida EB48

O lingote EB48 foi cortado longitudinalmente ao meio, lixado e lavado com água. Em um Becker colocou-se uma quantidade de água necessária para cobrir toda a amostra. Depois, a amostra foi retirada da água e colocada em “banho maria” (temperatura mantida em 100°C) e mediu-se o volume de água restante no Becker. Depois a solução de ataque foi preparada.

Para preparar a solução de ataque, a mesma quantidade de água medida anteriormente, só que agora deionizada, foi colocada em um Becker e aquecida na capela. Pesa-se a quantidade de NaOH necessária para a preparação da solução seguindo a seguinte proporção:

Massa de NaOH= 1g de NaOH x quantidade de água para cobrir a amostra

2ml de água deionizada

Liga-se a capela e mistura-se a massa de NaOH na água deionizada já aquecida até que ocorra a dissolução de todo o NaOH. Coloca-se na capela uma bacia de água para lavar a amostra depois de atacada, evitando assim que NaOH caia no chão. Retira-se a amostra do banho-maria com o auxílio de uma pinça metálica, colocando-a cuidadosamente na solução. Espera-se entre 4 a 5 minutos, mas sempre observando como a amostra está sendo atacada. Ao final do ataque, retira-se a amostra com a pinça metálica e a coloca na bacia com água. Retira-se a amostra com a pinça metálica da bacia e lava-a

em água corrente. Por fim, passa-se acetona na amostra e a seca com um compressor.

4.4. Preparação das micrografias do lingote da corrida EB48

A outra metade do lingote EB48 foi cortada longitudinalmente ao meio, lixada e polida. Após a preparação metalográfica, amostra foi lavada com acetona e secada. Por fim, a amostra foi posicionada no microscópio ótico e observada, sem a necessidade de ataque.

4.5. Preparação para o MEV da superfície da fratura do lingote da corrida EB46

Um corte transversal no lingote EB46, perto da região da fratura (Figura 27), foi feito em uma serra de fita. O pedaço que continha a superfície da fratura foi lavado e secado. Depois de limpo, depositou-se ouro na superfície da fratura para aumentar a condutividade do silício que é um semicondutor. Por fim, a amostra é encaixada no suporte do MEV para ser analisada.

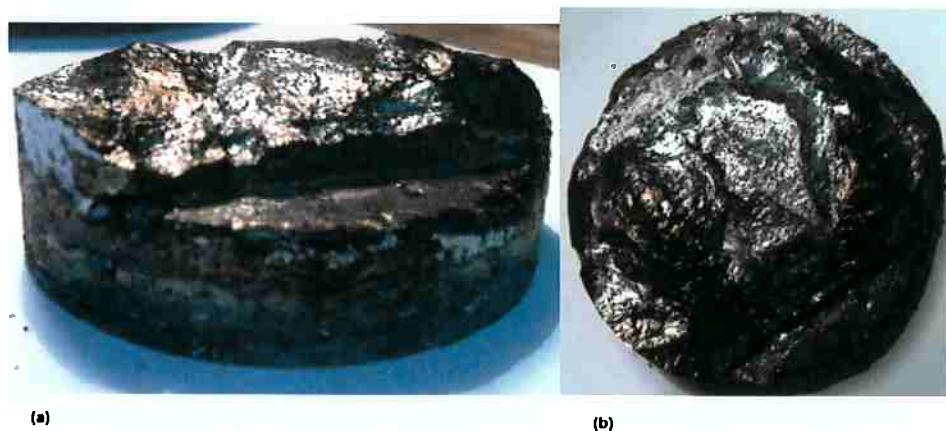


Figura 27- Lingote cortado transversalmente perto da região da fratura. (a) vista frontal. Fratura localizada na parte superior da imagem, (b) vista superior da região da fratura.

4.6. Preparação para a análise química dos fragmentos da corrida EB43 e EB44

Inicialmente, as amostras são desengorduradas em um recipiente com acetona em um ultrassom por 30 minutos. Depois, as amostras são retiradas do recipiente, lavadas com acetona e secadas em uma estufa por mais 30 minutos. Em seguida, elas são quebradas manualmente em um recipiente metálico que passou por um processo de descontaminação. Por fim, as amostras são separadas em sacos plásticos, identificadas e encaminhadas para a análise química.

A análise química é feita pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES. A técnica analítica é baseada na emissão de radiação eletromagnética das regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou átomos ionizados excitados. A produção do espectro se dá pela nebulização da amostra em solução no interior de um plasma de argônio que é ionizado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência (GINÉ, 2003).

4.7. Simulação da solidificação e das tensões térmicas após a solidificação de um iniciador de silício

Inicialmente foi feito um desenho no CAD do cristalizador de cobre, do suporte de cobre e do lingote de silício (Figura 28) para ser utilizado na simulação da solidificação estática do lingote de silício e na simulação das tensões térmicas durante o resfriamento após a solidificação.

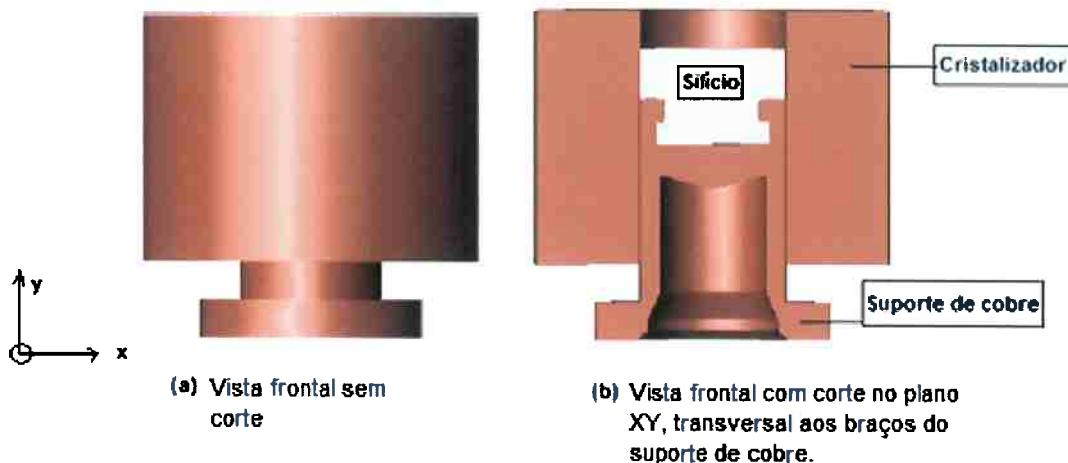


Figura 28- Desenho do CAD do cristalizador de cobre, suporte de cobre e do silício.

Como a temperatura do silício líquido não poder medida diretamente foi feita uma estimativa da temperatura. Assumindo que o feixe tem eficiência de 0,4 (DOTTA, 2011) e que o tempo de exposição do silício não é suficiente para evaporar uma massa significativa de silício, ou seja, a perda de massa pode ser desconsiderada, obtém-se a equação 21:

$$Pot.\eta(t_f - t_o) = M_{Si} \left(C_{ps} (T_f - T_o) + \Delta H_f + C_{pl} (T_l - T_f) \right) \quad \text{Equação 21}$$

Onde Pot é a potência do feixe, t_f é o tempo final de fusão, M_{Si} é a massa de silício, t_o é o tempo inicial, η é o rendimento do feixe, C_{ps} é o calor específico no sólido, T_f é a temperatura de fusão do silício, T_o é a temperatura ambiente, ΔH_f , entalpia de fusão, C_{pl} é o calor específico do líquido e T_l é a temperatura final do líquido. Substituindo os parâmetros do lado esquerdo da equação 21 pelos correspondentes valores encontrados da Tabela 2, obtém-se a energia efetiva do feixe que é absorvida pelo material. Então, tem-se que: $Pot.\eta(t_f - t_o) = 3,7E+06 \text{ W}$.

Substituindo os parâmetros do lado direito da equação 21 com os respectivos valores da Tabela 2 e T_l por temperaturas acima de 1687K, obtém-se a Tabela 3.

Tabela 2- Valores substituídos na equação 21.

| Parâmetros | |
|--------------------------------|---|
| Pot | 20000 W |
| t _f -t ₀ | 7,7 min |
| η | 0,4 |
| M _{Si} | 0,238 kg |
| C _{ps} | 700 J/K.kg |
| T ₀ | 298 K |
| T _f | 1687 K |
| ΔH _f | 1,8 x 10 ⁶ J/kg |
| C _{pl} | 1738620*EXP(-0.006*Tl)+879)/(28.0855*10 ⁻³) |

Tabela 3- Energia efetiva em função da temperatura.

| Energia efetiva (W) | Tlíquido (K) |
|---------------------|--------------|
| 2,97E+06 | 2000 |
| 3,33E+06 | 2050 |
| 3,69E+06 | 2100 |
| 4,05E+06 | 2150 |
| 4,42E+06 | 2200 |
| 5,14E+06 | 2300 |

Na Tabela 3, observa-se que a energia efetiva mais próxima de 3,7E+06 W corresponde à temperatura de 2100K.

Na simulação da solidificação estática do lingote de silício considerou-se que a temperatura inicial de todo o fundido era de 1827⁰C (2100K). Considerou-se, também, que o cristalizador e suporte de cobre permanecem a 25⁰C durante toda a solidificação.

Na simulação das tensões térmicas após a solidificação completa do lingote de silício, considera-se que no instante inicial da simulação, todo o lingote está à 1414⁰C. Assume-se também, que não existe um contato perfeito

entre a parede do lingote de silício e a parede do suporte de cobre e entre a parede do lingote de silício e a parede do cristalizador de cobre. Portanto, um coeficiente de transferência de calor de $1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ }^{\circ}\text{C})$ foi adotado no contato entre as paredes do silício e do cobre. Considera-se que a parede externa do cristalizador e que o fundo do suporte de cobre está a 25°C , devido à intensa refrigeração pela água dessas superfícies. Nesta simulação considera-se a transferência de calor no cristalizador e no suporte de cobre.

As simulações foram realizadas no Abaqus 6.11. O Abaqus é um programa de cálculo que utiliza o método dos elementos finitos para obter soluções numéricas aproximadas. Foram usados 86.277 elementos do tipo C3D4T, que são elementos de quatro nós termicamente acoplados em um tetraedro com deslocamento e temperatura linear.

5. Resultados e discussão

5.1. Lingotamento contínuo

Sem exceção, todos os lingotes fraturaram com o mesmo formato padrão da superfície de fratura e ficaram agarrados na parede do cristalizador. O comprimento dos lingotes variou entre 60 a 85 mm. A Figura 29a mostra a vista interna do forno após o lingotamento contínuo. Observa-se o cristalizador com lingote ao centro e acima a alimentadora carregada com grânulos de Si-GM. Na Figura 29b Observa-se a parte inferior do cristalizador. Nesta imagem observa-se a fratura do lingote EB43 que fragmentou ao ser retirado do cristalizador. Na imagem da Figura 29b, observa-se o formato da superfície de fratura.

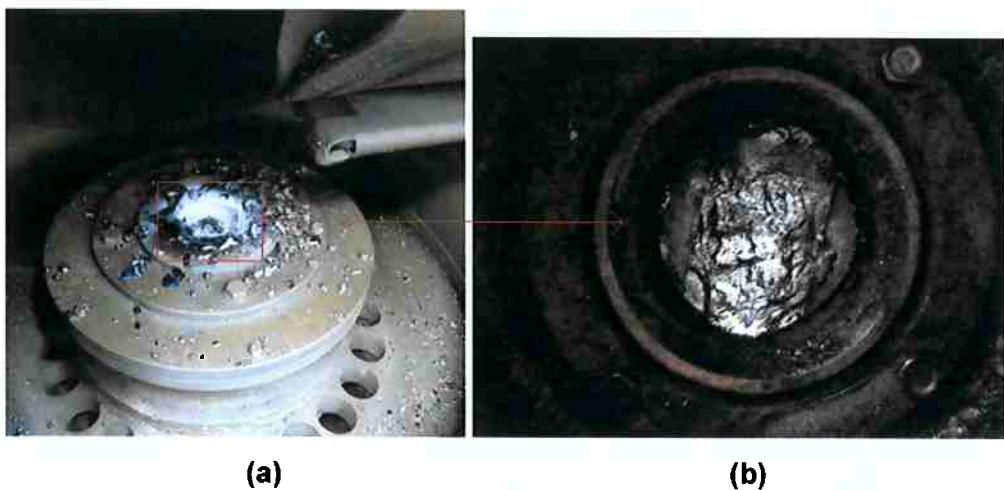


Figura 29- Vista interna da câmara do forno após o lingotamento contínuo de silício. (a) parte superior do cristalizador. (b) parte inferior do cristalizador. Na parte inferior, observa-se a região de fratura do lingote.

As imagens da Figura 30 resumem os resultados obtidos no lingotamento contínuo de silício. Nesta figura, as corridas EB43 e EB44 fragmentaram ao serem retiradas da lingoteira. Nessas duas corridas, a parede do cristalizador não havia sido pintada o que aumentou o atrito entre a parede do lingote e a parede do cristalizador, dificultando sua remoção e, consequentemente, levando a fragmentação dos lingotes.

Nas corridas EB46, EB47 e EB48, a parede do cristalizador foi pintada com uma solução de nitreto de silício. A pintura da parede do cristalizador diminuiu o atrito com a parede do lingote, possibilitando a assim a remoção dos lingotes (EB46, EB47 e EB48), sem que ocorresse a fragmentação desses.

Estudos que relacionam o coeficiente atrito de lubrificantes com a facilidade de remoção dos lingotes podem ser feitos para se obter melhores resultados na extração de lingotes.

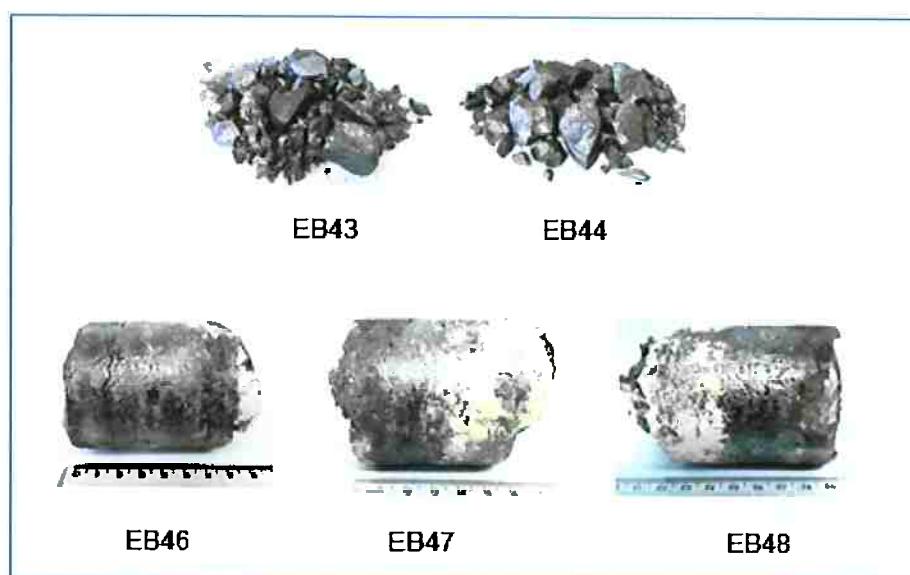


Figura 30- Sequência de resultados obtidos no lingotamento contínuo de silício.

Na Figura 31a observa-se os fragmentos do lingote da corrida EB44. Na Figura 31b mostra-se o suporte de cobre com restante do lingote EB44 que fraturou durante o lingotamento contínuo. Na imagem da Figura 31b observa-se que a fratura do lingote no suporte de cobre é relativamente plana e que se localiza na linha dos braços do suporte de cobre.



(a)

(b)

Figura 31- Corrida EB44. (a) fragmentos do lingote EB44. (b) mostra o suporte de cobre com a outra parte fraturada do lingote. Observa-se que a fratura é relativamente plana e que ocorre na borda superior dos braços do suporte de cobre.

Na Figura 32a observa-se a fratura do lingote da corrida EB46. A fratura possui um aspecto característico de fratura frágil, tipo de fratura que foi descrita com maior detalhe na seção 3.6. A Figura 32b mostra o restante do lingote EB46 que ficou preso no suporte de cobre. Observa-se novamente que a fratura é relativamente plana e que está localizada na borda superior dos braços do suporte.



(a)

(b)

Figura 32- Corrida EB46. (a) mostra a região de fratura do lingote. (b) mostra o suporte de cobre com a outra parte fraturada do lingote. Observa-se que a fratura é relativamente plana e que ocorre na borda superior dos braços do suporte de cobre.

Na Figura 33a observa-se a fratura do lingote EB48. Comparando a superfície de fratura do lingote EB 46 e do lingote EB 48, uma notável semelhança é observada. Ambas as superfícies de fratura possuem aspectos característicos de uma fratura frágil e um formato semelhante. A Figura 33b mostra o restante do lingote EB48 que ficou preso aos braços do suporte de cobre. Mais uma vez, observa-se que a fratura é relativamente plana e que ocorre na borda superior dos braços do suporte de cobre.



Figura 33- Corrida EB48. a) mostra a região da fratura do lingote. (b) mostra o suporte de cobre com a outra parte fraturada do lingote. Observa-se que a fratura é relativamente plana e que ocorre na borda superior dos braços do suporte de cobre.

Esse tipo de fratura relativamente plana, facetada, de aspecto brilhoso e localizada nas bordas superiores dos braços do suporte de cobre se repete sistematicamente em todos os lingotes. Portanto, todos os lingotes tiveram superfícies de fratura muito parecidas, o que indica uma possível concentração de tensão nos lingotes de silício localizada nos cantos e nas bordas superiores dos braços do suporte de cobre, capaz de levar sistematicamente à fratura frágil dos lingotes, após a solidificação do silício das regiões adjacentes aos braços superiores.

5.2. Macrografia do lingote da corrida EB48

Na Figura 34, observando a orientação das agulhas de silício, pode-se concluir que calor é extraído pelo fundo e pelas laterais do lingote. O calor extraído pelo fundo produz, no centro do lingote, agulhas de silício orientadas na direção vertical. Já o calor extraído pelas laterais do lingote tende a produzir, agulhas na direção horizontal. No entanto, nas proximidades da parede do lingote observam-se agulhas inclinadas ao invés de horizontais, com o ângulo de inclinação variando com a altura em que estão localizadas no lingote. Isso significa que perto da parede do lingote deve se considerar as duas direções de extração de calor. Já no centro do lingote, as agulhas estão orientadas verticalmente, indicando que a direção predominante de extração de calor é a vertical. Portanto, apenas no centro do lingote observa-se a ocorrência de solidificação direcional. Também, pode-se observar na Figura 34, que quanto mais próximos se está da superfície do lingote maior é a quantidade de agulhas inclinadas. Outra observação a ser feita à Figura 34 é o tamanho das agulhas (ou grãos), que são menores quanto mais próximas estão do fundo ou da parede do lingote. Isso significa que a velocidade de resfriamento é menor no fundo e na parede do lingote.



Figura 34- Macrografia do lingote EB48.

5.3. Micrografias do lingote da corrida EB48

A observação longitudinal do lingote EB48 no microscópio ótico mostrou a ocorrência de refino por solidificação direcional (Figura 35). O lingote EB48 é produzido a partir de uma semente de Si-GE, solidificada estaticamente sobre o suporte de cobre, antes do início do lingotamento contínuo com alimentação de grânulos de Si-GM. Essa semente de Si-GE possui em torno de 1 cm de altura o que corresponde a um nono do comprimento total do lingote EB48. Era esperado que se não houvesse refino por solidificação direcional, que uma quantidade razoável de impurezas se localizasse no centro do lingote. No entanto, isso não foi observado nas micrografias da Figura 35, o que indica a ocorrência de refino por solidificação direcional.



Figura 35- Micrografia do lingote EB48. Observação de impureza na direção longitudinal por microscopia ótica. Aumento de 200x.

5.4. Imagens do MEV e análises químicas por EDS da superfície da fratura da corrida EB46

A Figura 36 mostra imagens da superfície de fratura do lingote EB46 obtidas no MEV. Na Figura 36a a imagem é construída por elétrons retroespelhados que permitem observar variações na composição da amostra. Regiões mais claras na Figura 36a, indicam a presença de elementos mais pesados, como cobre e ferro. Na Figura 36b a imagem é formada por elétrons secundários que permitem observar a topografia da superfície de fratura.

Em ambas as imagens observam-se marcas de rios (descritas na seção 3.6) e trincas que atravessam os contornos de grão (mostradas também na seção 3.6), indicando que a propagação das trincas ocorre por clivagem transgranular. Pode-se observar também, o ponto de origem de uma trinca em um contorno de grão.

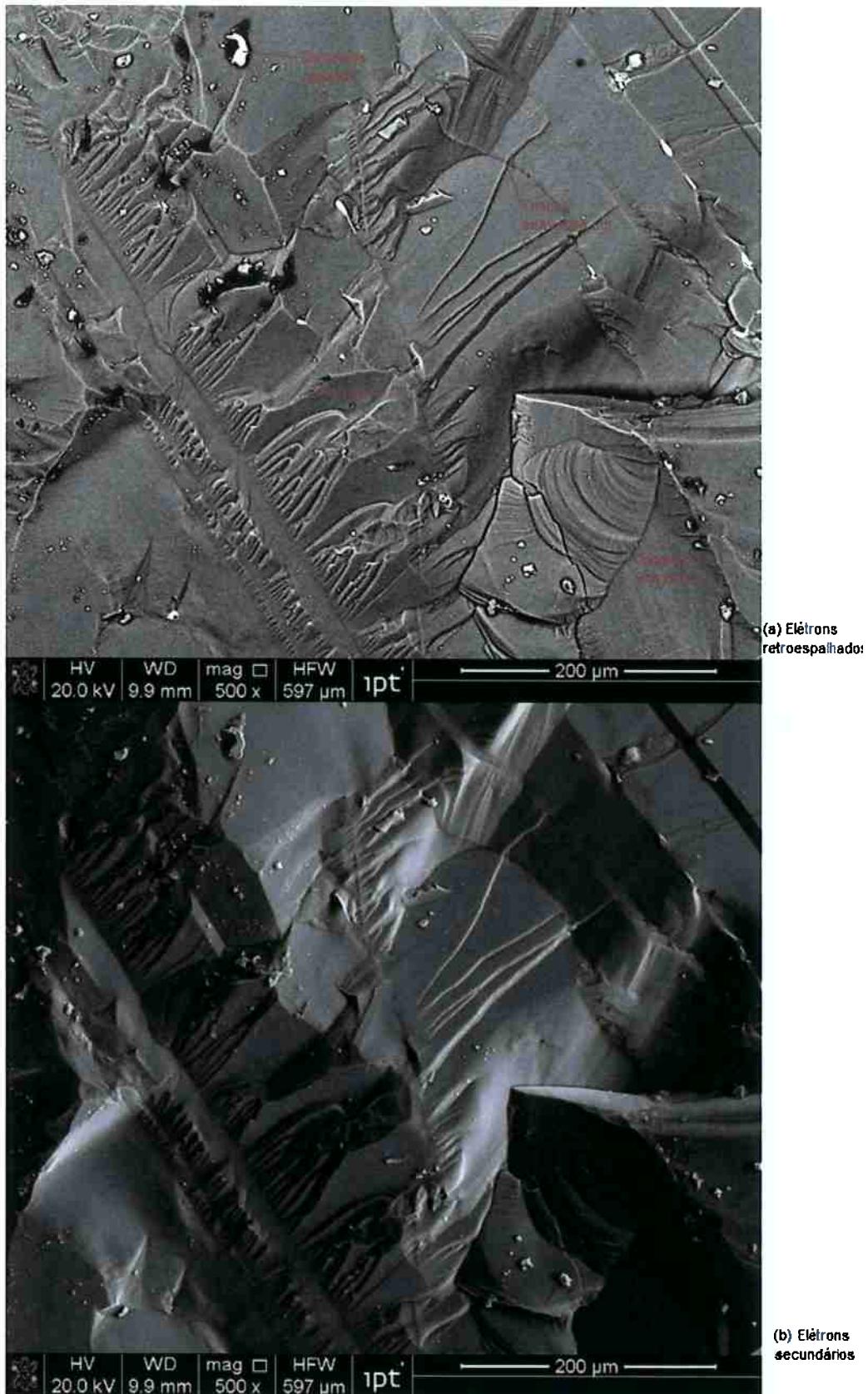


Figura 36-Imagens da superfície de fratura dos lingotes EB46 observadas no MEV. (a) imagem produzida por elétrons retroespalhados. (b) imagem produzida por elétrons secundários.

As Figuras 37 e 38 mostram as análises químicas obtidas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos pontos mais claros observados nas imagens formadas por elétrons retroespalhados.

Na Figura 37, o ponto analisado é composto principalmente por cobre. Trata-se, então, de uma impureza de cobre que pode indicar uma possível contaminação do lingote de silício pelo cobre do suporte.

Na Figura 38, o ponto analisado é composto principalmente por ferro. Portanto, trata-se de uma impureza de ferro.

Como o lingote EB46 foi produzido apenas com Si-GM espera-se que existam impurezas de cobre, ferro e outros elementos.

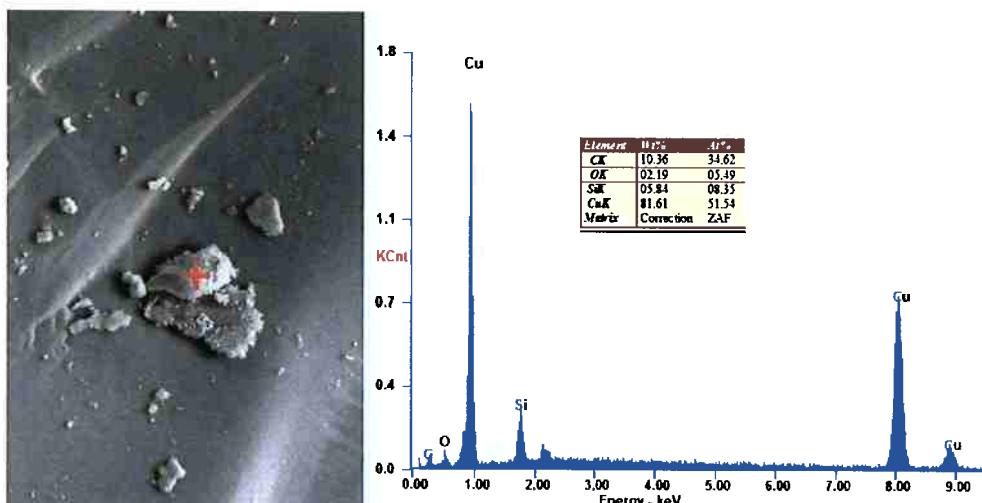


Figura 37- Análise química por EDS de um ponto mais claro observado em uma imagem formada por elétrons retroespalhados. O resultado da análise química mostra que se trata de uma impureza de cobre. Aumento de 1000x.

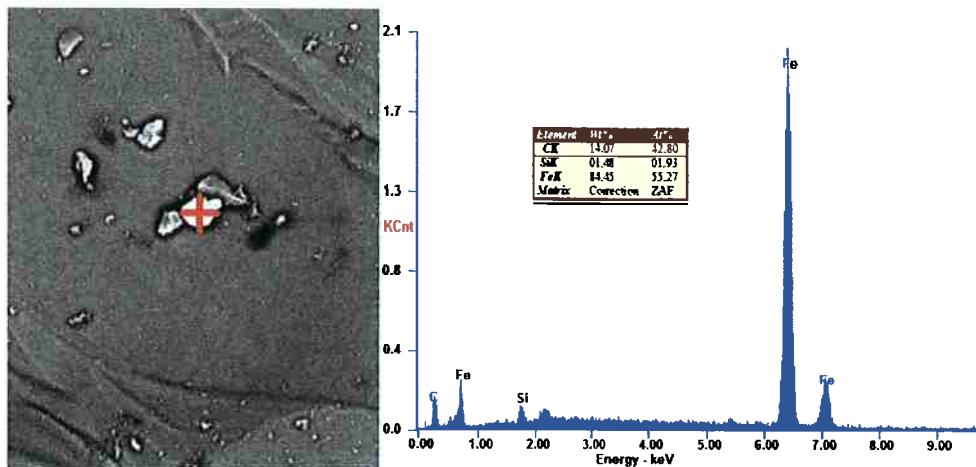


Figura 38- Análise química por EDS de um ponto mais claro observado em uma imagem produzida por elétrons retroespalhados. O resultado da análise química mostra que se trata de uma impureza de ferro. Aumento de 1000x.

5.5. Resultados da análise química por ICP-OES dos fragmentos da corrida EB43 e EB44

A Tabela 4 mostra a composição inicial do Si-GM, utilizado no lingotamento contínuo de silício e a Tabela 5 mostra os resultados da análise química por ICP-OES dos fragmentos da corrida EB43 e EB44.

Tabela 4- Composição inicial do Si-GM

| P (ppm) | Cu (ppm) | Fe (ppm) |
|------------|-----------|----------------|
| 36 ± 6 | 4 ± 2 | 1600 ± 400 |

Tabela 5- Análise química dos lingotes

| Corrida | Potencia do feixe (W) | Tempo de Operação (min) | P (ppm) | Cu (ppm) | Fe (ppm) |
|---------|-----------------------|-------------------------|------------|---------------|---------------|
| EB43 | 20 | 18 | 31 ± 2 | 178 ± 86 | 393 ± 179 |
| EB44 | 20 | 6 | 31 ± 5 | 228 ± 143 | 523 ± 194 |

Comparando a Tabela 4 com a Tabela 5 conclui-se que a remoção de fósforo por destilação no vácuo durante o lingotamento contínuo é muito pequena e que ocorre uma considerável contaminação do lingote de silício por cobre. A contaminação por cobre ocorre devido ao contato do lingote com o suporte de cobre e com as paredes do cristalizador durante o processo de lingotamento. Já a pequena remoção de fósforo por evaporação se deve ao baixo tempo de exposição do material ao feixe de elétrons, ocasionada pelo deslocamento do suporte de cobre durante o lingotamento contínuo.

Para obter uma velocidade ideal de deslocamento do suporte de cobre durante o lingotamento contínuo, na qual ocorra um refino efetivo de fósforo, devem ser realizados experimentos relacionando a velocidade de deslocamento do suporte e o grau de remoção de fósforo.

A comparação das Tabelas 4 e 5 mostra também que a concentração de ferro diminuiu o que pode ocorrer devido ao refino por evaporação de ferro e ao refino por solidificação direcional. No entanto, a pressão de vapor do ferro está muito próxima à pressão de vapor do silício, como pode ser observado no

gráfico da Figura 8 da seção 3.2.2.3. Isso significa que para remover ferro por evaporação seria necessário remover uma quantidade significativa de silício, o que não ocorre. Entretanto, o coeficiente de partição do ferro no equilíbrio com silício líquido aproximadamente a 1414°C é $4,2 \times 10^{-6}$ (TANGSTAD, et al., 2012), o que é muito menor que 1. O baixo valor do coeficiente de partição do ferro no silício líquido indica que a concentração de impureza no sólido é muito menor que a concentração de impurezas na fase líquida e que neste caso, o refino por solidificação direcional ocorre, como foi mencionado na seção 3.2.2.4. Portanto, o refino de silício em relação ao ferro se dá muito provavelmente pela segregação de ferro para a fase líquida durante a solidificação direcional que ocorre principalmente no centro do lingote.

5.6. Solidificação de iniciadores de silício no suporte de cobre

Na Figura 39 observa-se a fratura de um iniciador de Si-GE solidificado sobre o suporte de cobre, que se inicia em um canto do braço do suporte, indicado pela seta vermelha. A fratura observada ocorre na mesma região da fratura do lingote de silício durante o lingotamento contínuo. Isso indica as tensões térmicas originadas pelos gradientes térmicos após a solidificação são suficientes para fraturar o material. Para melhor entender o que acontece, foi realizada uma simulação das tensões térmicas originadas nos iniciadores de silício após a sua solidificação.



Figura 39- Iniciador de silício solidificado sobre o suporte de cobre.

5.7. Resultado das simulações

A Tabela 6 apresenta os parâmetros utilizados nas simulações.

Tabela 6- Parâmetros utilizados nas simulações.

| Parâmetros da simulação | | |
|---|----------------------|---|
| | Cobre | Silício |
| Temperatura de Fusão (°C) | 1085 | 1414 |
| Entalpia de fusão ou calor latente, ΔH_f (J/g). | 472 | 1787 (MILLS, et al., 2000) |
| Condutividade térmica (W/m.°C) | 398 | $k(T/°C) = 58.2 + 2.5 \times 10^{-2}(T-1414)$ (MILLS, et al., 2000) |
| Condutividade térmica no sólido, k_s (W/m.°C) | ----- | 141 (MILLS, et al., 2000) |
| Condutividade térmica no líquido, k_l (W/m.°C) | ----- | 58,2 (MILLS, et al., 2000) |
| Densidade (kg/m ³) | 8920 | $\rho(T/°C) = 2560 - 0.30(T-T_m)$ (MILLS, et al., 2000) |
| Módulo de Young, E (GPa) | 128 | $E(T/°C) = -9 \times 10^{-7}T^2 - 0.0026T + 118.41$ (WANG, et al., 2008) |
| Calor específico (J/kg°C) | 386 | $c_p(T/°C) = -2 \times 10^{-4}T^2 + 0.4T + 723,2$ (MILLS, et al., 2000) |
| Calor específico no sólido, C_{ps} (J/kg°C) | ----- | 0,712 (MILLS, et al., 2000) |
| Calor específico no líquido, C_{pl} (J/kg°C) | ----- | 0,968 (MILLS, et al., 2000) |
| Intervalo de temperatura, ΔT (°C) | ----- | 50 |
| Coeficiente de expansão térmica, θ (°C ⁻¹) | $1,7 \times 10^{-5}$ | $\theta(T/°C) = -2 \times 10^{-6}T^2 + 0.0036T + 2.7901$ (WATANABE, et al., 2004) |

Na simulação da evolução da temperatura de solidificação de um iniciador de silício foi utilizado o método do Cp equivalente que consiste em um método para solucionar problemas de transferência de calor transiente com mudança de fase. A mudança de fase do material de sólido para líquido pode absorver ou liberar calor a uma temperatura constante. Isto significa que a temperatura da mudança de fase do material não varia enquanto o calor é

absorvido ou liberado, implicando que o C_p da transformação de fase do material a temperatura T_m é infinito. No método do C_p equivalente assume-se que tanto o processo de fusão como o processo de solidificação ocorre em um mesmo intervalo de temperatura ($T_m - \Delta T, T_m + \Delta T$) ao invés de uma única temperatura de fusão, T_m . Para o caso de um único componente o intervalo de temperatura, ΔT , deve ser o menor possível. Portanto, o calor específico para esse método pode expresso como (FAGHRI, et al, 2010):

$$C_p(T) = \begin{cases} C_{ps} & \text{para } T < T_m - \Delta T \\ \frac{\Delta H_f}{2\Delta T} + \frac{C_{ps} + C_{pl}}{2} & \text{para } T_m - \Delta T < T < T_m + \Delta T \\ C_{pl} & \text{para } T > T_m + \Delta T \end{cases}$$

Onde se assume que a temperatura varia de $T_m - \Delta T$ para $T_m + \Delta T$ quando o calor latente, ΔH_f , é absorvido durante a mudança de fase do material na fusão. Durante a mudança de fase do material na solidificação, o calor latente é liberado diminuindo a temperatura de $T_m + \Delta T$ para $T_m - \Delta T$.

Para um problema tridimensional de condução de calor no sistema cartesiano, a equação de energia para uma região de mudança de fase do material pode ser expressa por:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad \text{Equação 22.}$$

Onde a condutividade térmica, k , na equação 22 é uma função da temperatura, T . Assumindo que a condutividade térmica da mudança de fase do material na região de duas fases é uma função linear da temperatura obtém-se (FAGHRI, et al, 2010):

$$k(T) = \begin{cases} k_s & \text{para } T < T_m - \Delta T \\ k_s + \frac{k_l - k_s}{2\Delta T} \cdot (T - T_m + \Delta T) & \text{para } T_m - \Delta T < T < T_m + \Delta T \\ k_l & \text{para } T > T_m + \Delta T \end{cases}$$

5.7.1. Simulação da evolução da temperatura de solidificação de um iniciador de silício

As Figuras 40 a 47 mostram a evolução da temperatura do silício com o tempo, em um corte no plano XY, transversal aos braços do suporte de cobre, localizado no centro do desenho do sistema: lingote, suporte e cristalizador.

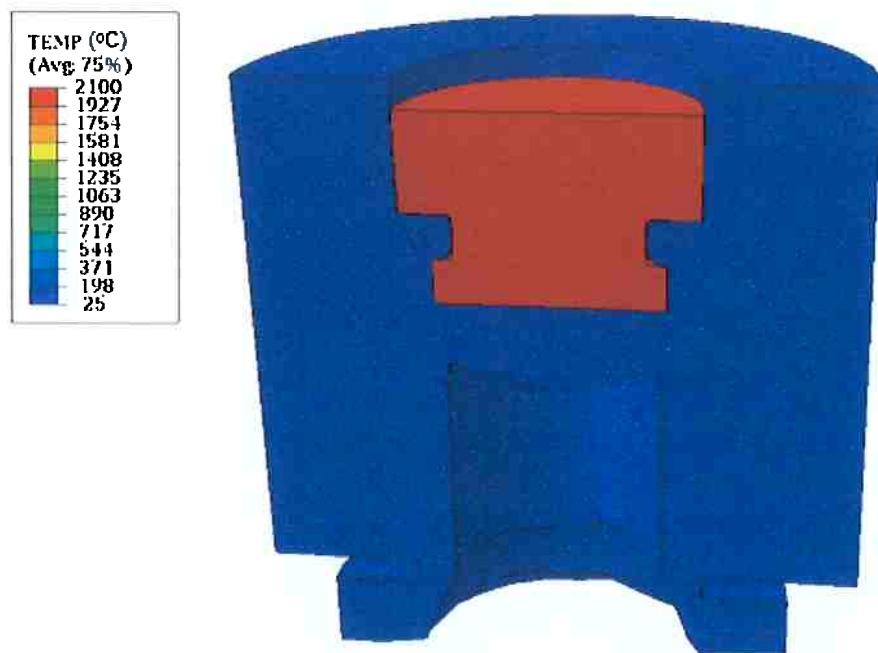


Figura 40- Tempo t=0 na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício.

A Figura 40 mostra o tempo t=0 na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício. Neste instante, o silício está totalmente fundido a uma temperatura de 2100 °C.

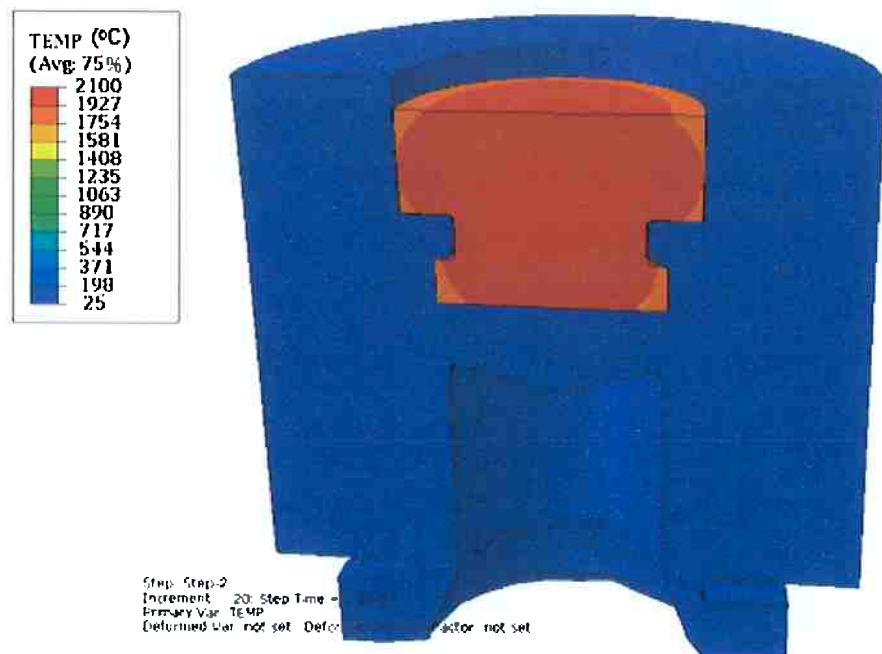


Figura 41- Tempo t=10s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício.

A Figura 41 amostra o tempo t=10s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício. Neste instante, o silício líquido perto da parede do cristalizador e da superfície do suporte de cobre está a 1927 °C com exceção da borda dos braços do suporte de cobre que está por volta de 2100 °C. O centro do iniciador continua a 2100 °C.

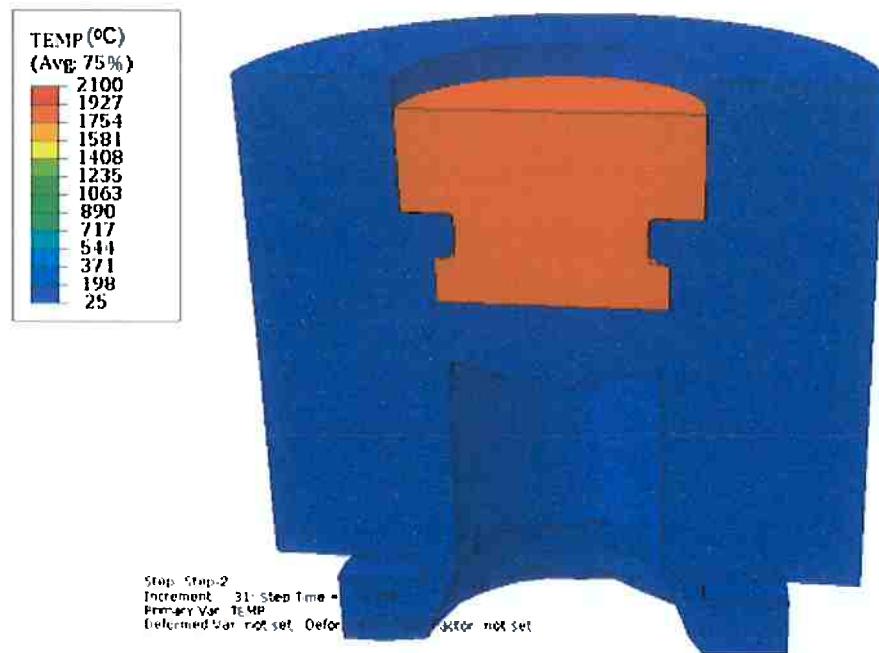


Figura 42- Tempo t=21s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício.

A Figura 42 amostra o tempo t=21s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício. Neste instante, todo o iniciador está a 1927 °C.

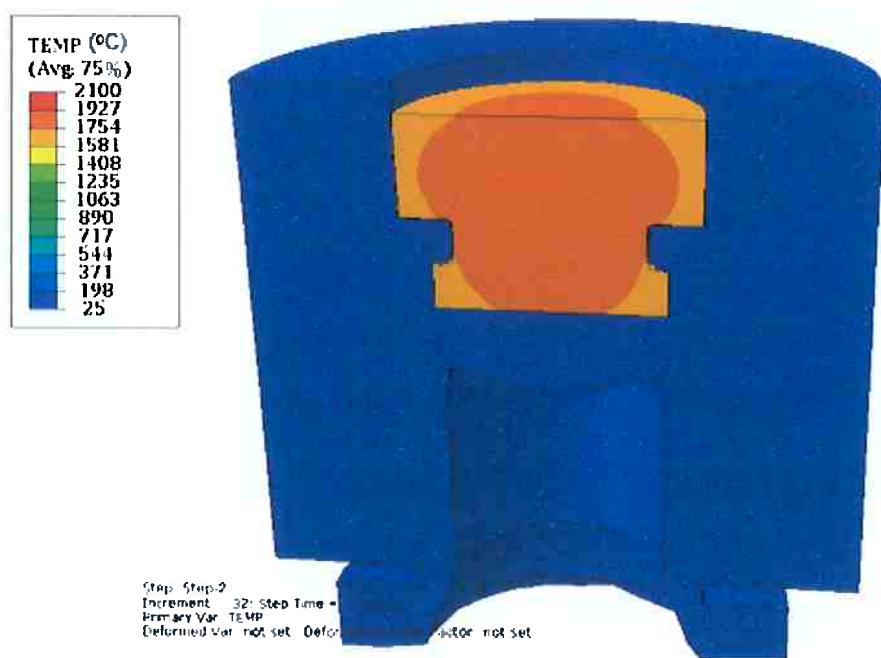


Figura 43- Tempo t=22s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício.

A Figura 43 mostra o tempo $t=22s$ na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício. Neste instante, o centro do lingote está 1927°C e as laterais estão a 1754°C com exceção da borda dos braços do suporte de cobre.

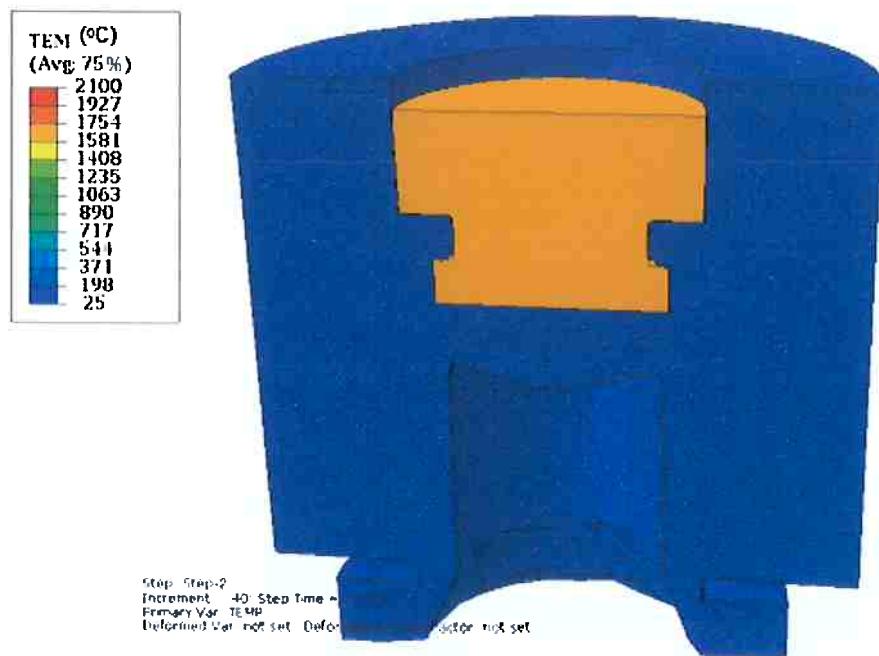


Figura 44- Tempo $t=30s$ na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício.

A Figura 44 mostra o tempo $t=30s$ na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício. Neste instante, todo o iniciador está a 1754°C .

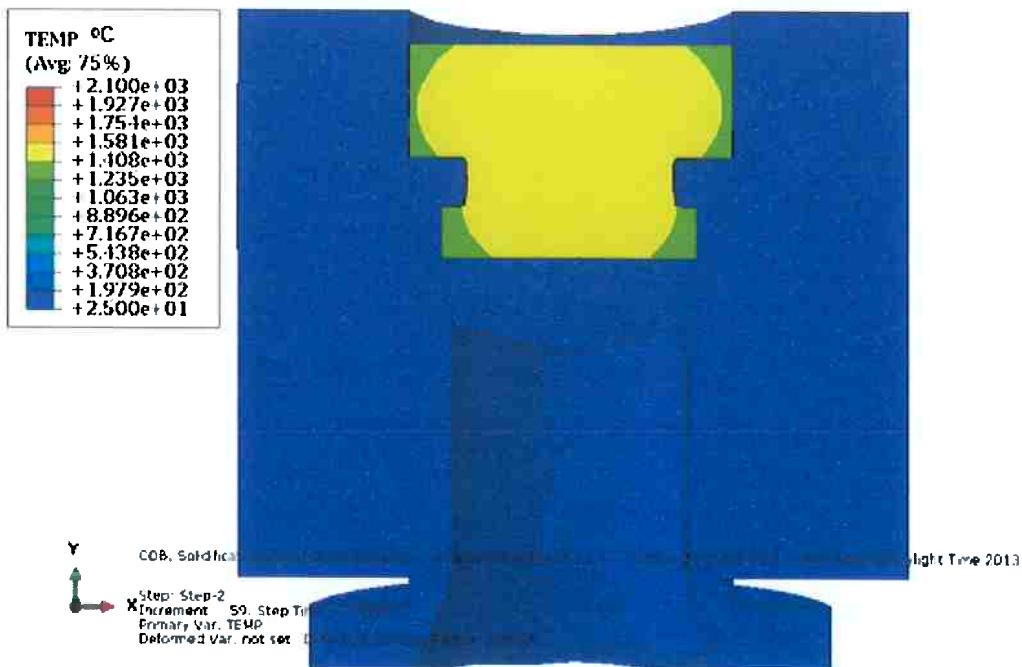


Figura 45- Tempo t=49s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício.

A Figura 45 mostra o tempo $t=49s$ na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício. Observa-se nesta figura, a formação de uma casca sólida na parede do iniciador, com exceção da região da borda dos braços do suporte de cobre. A temperatura da casca está por volta de 1408°C . O centro do iniciador e a borda dos braços do suporte de cobre estão por volta de 1581°C .

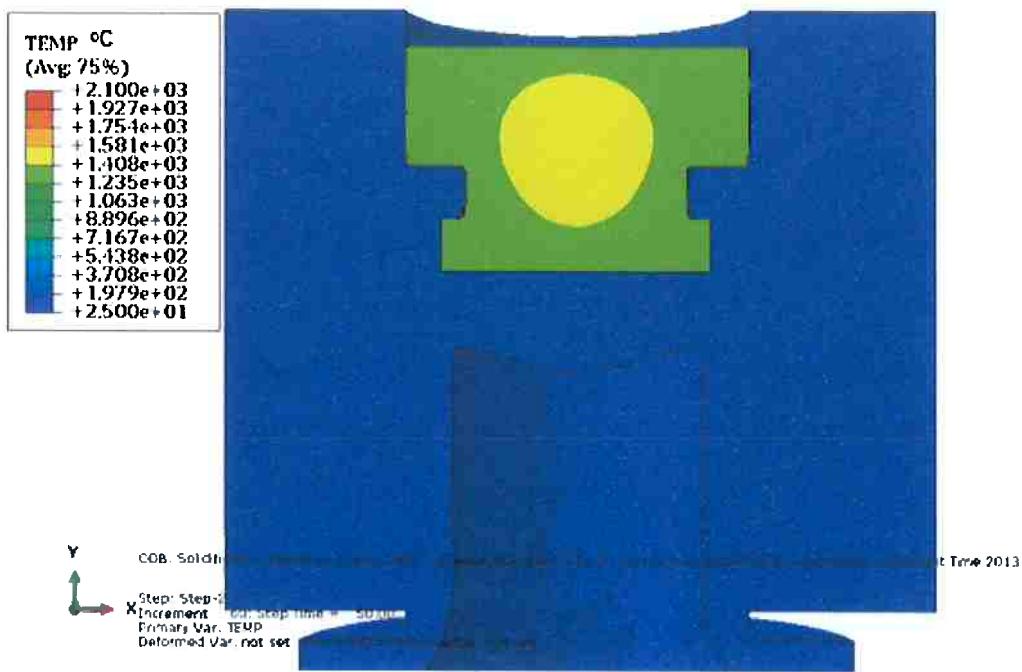


Figura 46- Tempo t=50s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício.

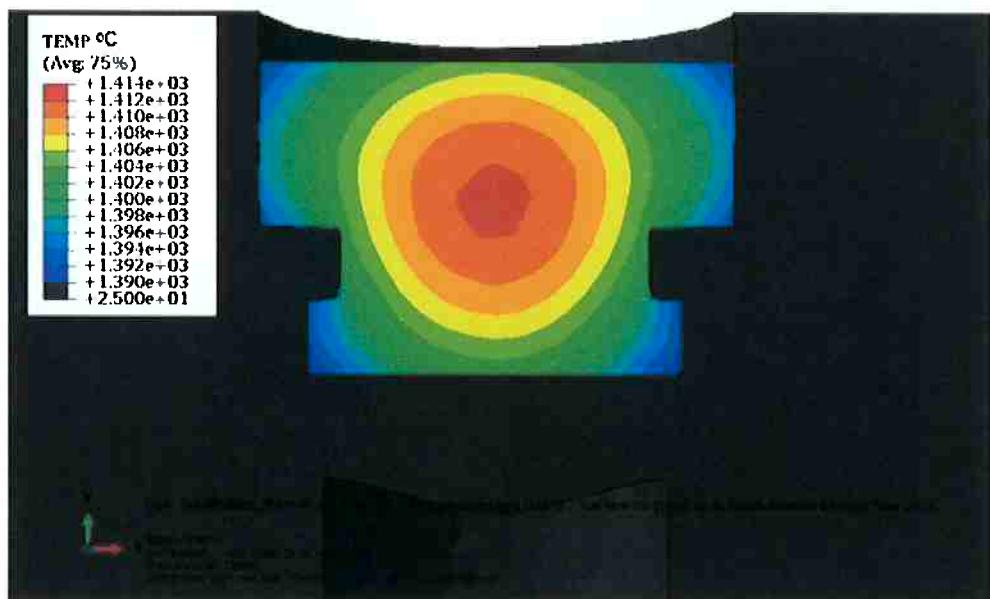


Figura 47- Tempo t=50s na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício. Imagem para um intervalo de temperatura de 1414 a 1390 °C.

Nas 46 e 47, observa-se que todo o iniciador está solidificado e que o tempo total de solidificação é de aproximadamente 50s.

A partir da equação 20 pode-se obter uma estimativa do tempo de solidificação para um iniciador cilíndrico de silício de 60 mm de diâmetro com coeficiente de transferência de calor, $h= 1000 \text{ W/m}^2\text{K}$, que é o valor de h utilizado na simulação da evolução da temperatura na solidificação de um iniciador de silício. O tempo de solidificação calculado foi de $t=49\text{s}$, o qual está muito próximo do tempo obtido pela simulação. No entanto, deve-se ter cuidado com esses resultados, porque tanto a simulação quanto a equação 20 são obtidas através de simplificações da realidade. Geralmente, os tempos na prática são maiores que os tempos obtidos pela simulação e pela equação 20.

5.7.2. Simulação das tensões térmicas após a solidificação em um iniciador de silício

As tensões térmicas geradas pelos gradientes térmicos, explicadas com maior detalhe na seção 3.5, podem ser suficientes para causar a falha do material durante o processo de lingotamento contínuo. Portanto, as tensões geradas após a solidificação do material pelos gradientes térmicos foram analisadas através de simulação. Os resultados obtidos nessa simulação serão discutidos a seguir.

As Figuras 48 a 53 mostram um corte no plano XY, transversal aos braços do suporte de cobre, localizado no centro do desenho do sistema: lingote, cristalizador e suporte.

As Figuras 48 e 49 mostram respectivamente a distribuição de temperatura e de tensões térmicas normais ao plano XZ no tempo $t=3s$.

Na Figura 48 observam-se gradientes térmicos no cristalizador e nos braços do suporte de cobre. Os braços do suporte de cobre estão a uma temperatura de aproximadamente 825°C . A temperatura na parede do iniciador está em torno de 1296°C , com exceção da região da parede que está logo acima dos braços do suporte cobre em contato com o cristalizador. Essa região possui uma temperatura em torno de 1178°C . Portanto, a maior taxa de resfriamento no iniciador encontra-se nessa região. Nessas temperaturas, de acordo com a seção 3.4, o silício se comporta como um material dúctil. Portanto, a fratura frágil não ocorre nessa região em $t=3s$.

Na Figura 49, observam-se as tensões térmicas geradas pelos gradientes térmicos da Figura 46. As maiores tensões estão localizadas nas bordas superiores dos braços do suporte. Elas são de aproximadamente 25 MPa. À medida que se afasta das bordas a tensão cai pra 8,5 MPa e atinge 0,27 MPa na região central. A parede do lingote está há uma tensão de aproximadamente 8,5 MPa e a maior parte do centro do lingote está a 0,27 MPa. Segundo o limite de resistência à fratura do Si-GE obtido na seção 3.4, nenhuma dessas tensões é suficiente para causar a trinca do iniciador, observada na seção 5.6.

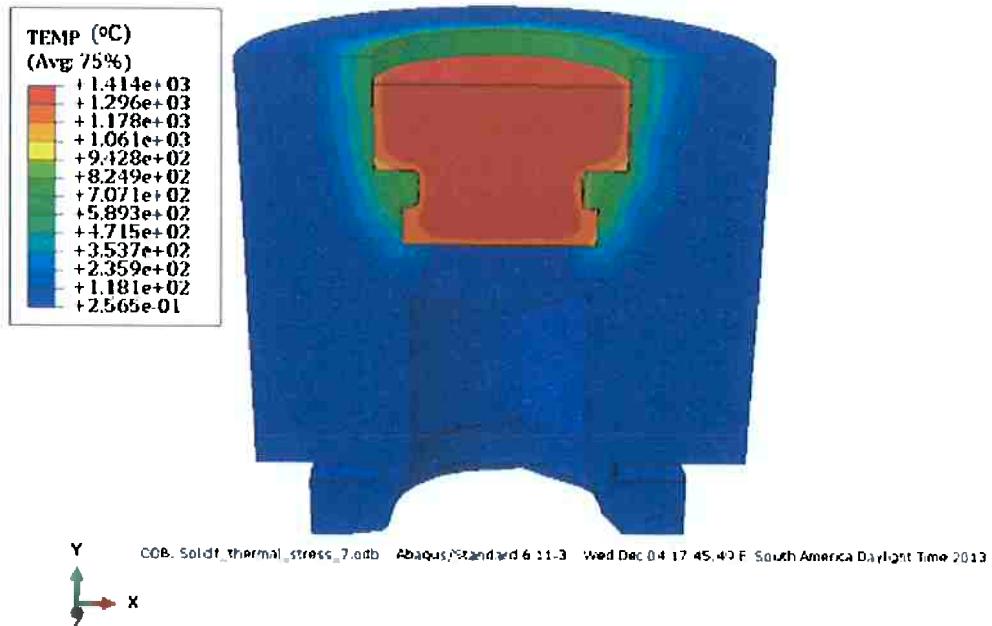


Figura 48- Distribuição de temperatura em t=3s após a solidificação do iniciador.

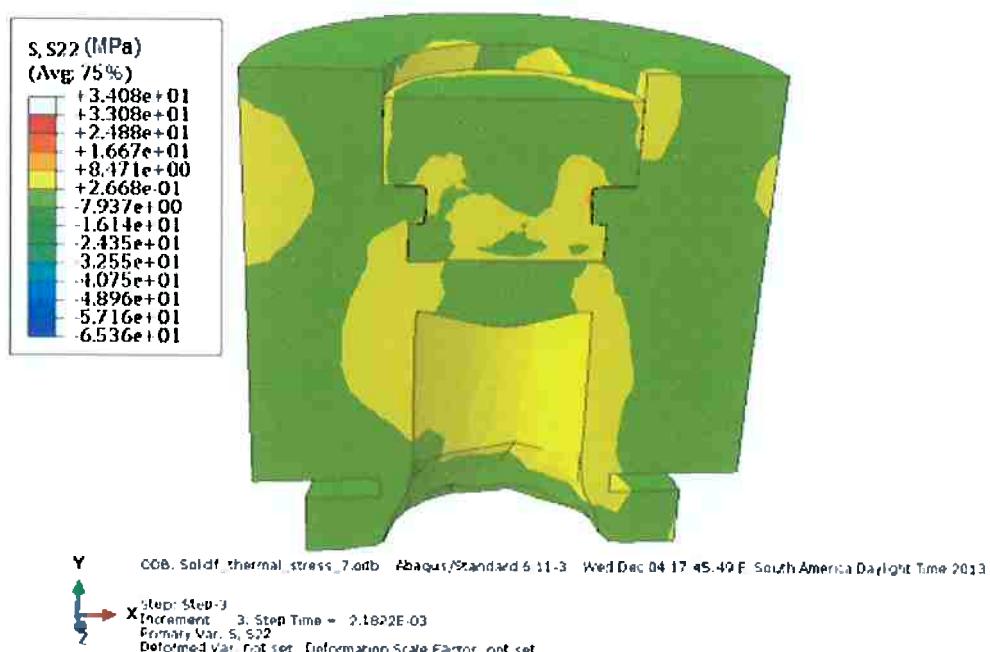


Figura 49- Distribuição de tensões térmicas normais ao plano XZ no iniciador de silício no tempo t=3s após a solidificação do iniciador.

As Figuras 50 e 51 mostram respectivamente a distribuição de temperatura e as tensões normais ao plano XZ no tempo t=12s.

Na Figura 50, observa-se que a maior temperatura está localizada na superfície do lingote e está em torno de 213 °C. Observam-se no lingote vários

gradiêntes de temperatura que geram tensões térmicas. Em $t=12s$, o silício apresenta comportamento frágil. Portanto, a fratura frágil pode ocorrer neste instante. No entanto, é necessário analisar as tensões térmicas geradas nesse instante.

Na Figura 51 observam-se tensões de compressão no lingote de silício de 18 MPa na parte inferior dos braços do suporte de cobre, no contato da parede do lingote com a superfície do suporte. Tensões de tração estão localizadas na parede do lingote em contato com o cristalizador. As maiores tensões estão localizadas nas bordas superiores dos braços do suporte de cobre e são de tração. A tensão na borda está em torno de 349 MPa e diminui à medida que se afasta da borda até atingir 22,6 MPa. Existe uma região de intermediária entre o centro e parede do lingote, onde a tensão é de compressão. Esta região possui tensões de aproximadamente 18 MPa. No entanto, não se observa na Figura 51 tensões capazes de fraturar o lingote.

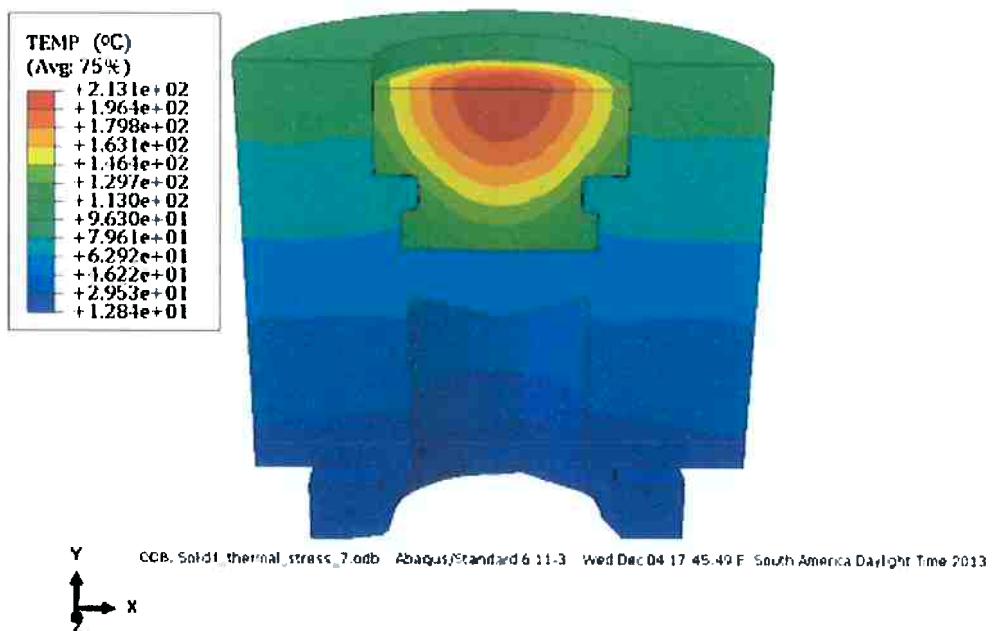


Figura 50- Distribuição de temperatura no tempo $t=12s$ após a solidificação do iniciador.

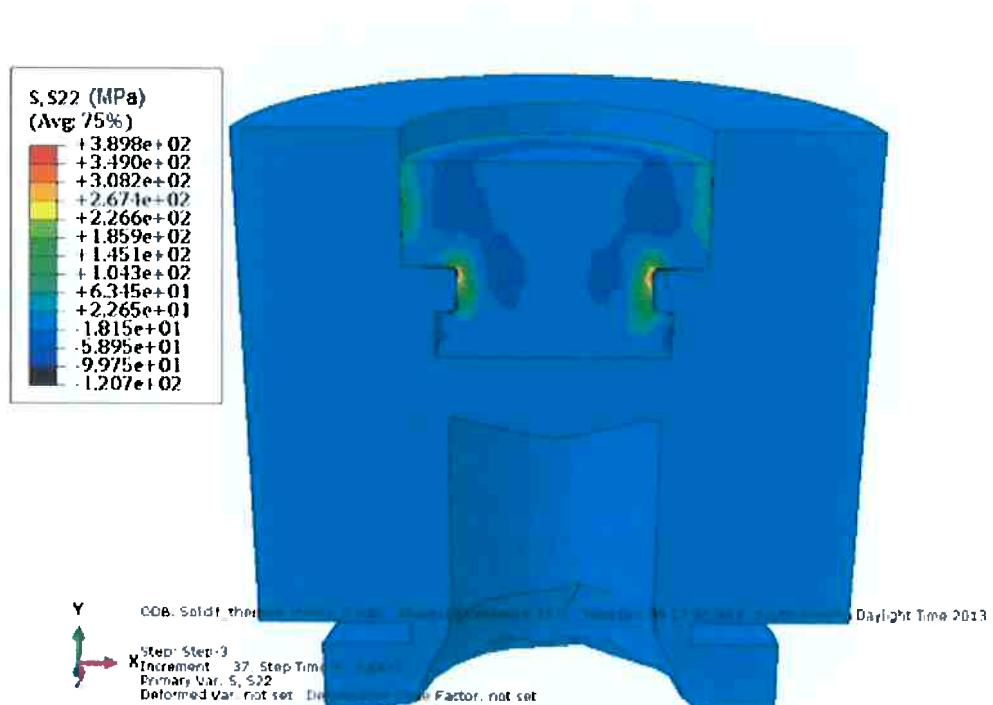


Figura 51- Distribuição de tensões térmicas normais ao plano XZ no iniciador no tempo $t=12s$ após a solidificação do iniciador.

As Figuras 52 e 53 mostram respectivamente a distribuição de temperatura e de tensões térmicas normais ao plano XZ no tempo t=32s.

Na Figura 52, observam-se vários gradientes térmicos no lingote de silício, no suporte e no cristalizador. A maior temperatura é de 75 $^{\circ}\text{C}$ e está localizada na superfície do lingote e na parte superior do cristalizador. A essa temperatura o silício possui comportamento frágil. No entanto, é necessária uma análise das tensões térmicas geradas pelos gradientes térmicos neste instante para saber se a fratura ocorre.

Na Figura 53 a maior tensão observada é de 380 MPa e está localizada na borda superior do braço direito do suporte de cobre e entre os braços do suporte. Essa tensão não é suficiente para fraturar o material nesta região no tempo de 32s.

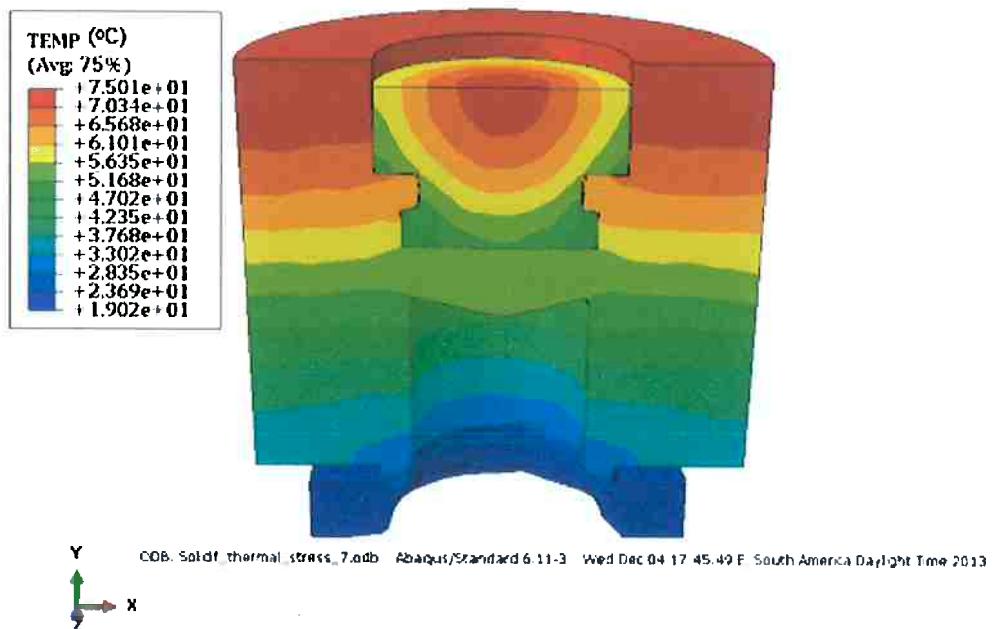


Figura 52- Distribuição de temperatura no lingote no tempo t=32s após a solidificação do lingote.

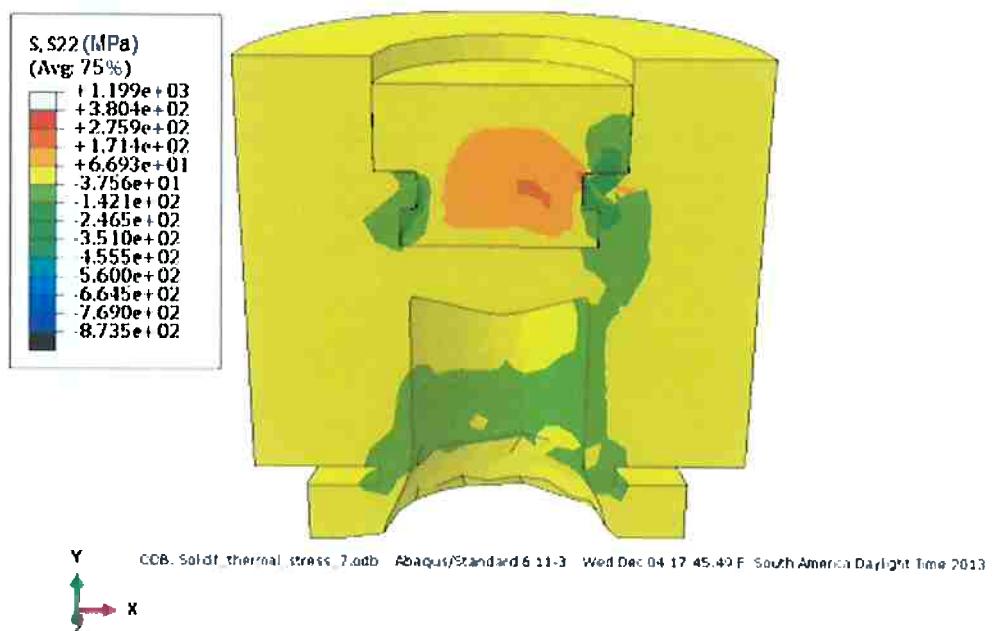


Figura 53-Distribuição de tensão térmicas axiais no lingote no tempo t=32s após a solidificação do lingote.

Para tentar encontrar um possível ponto de fratura, um corte no plano YZ foi feito no desenho, de maneira que as tensões do lingote de silício ao longo das bordas superiores dos braços do suporte de cobre pudessem ser analisadas para um dado instante.

As Figuras 54 e 55 mostram um corte no plano YZ paralelo às bordas dos braços do suporte de cobre, deslocado do centro do desenho. Nas Figuras 54 e 55, observam-se respectivamente a distribuição de temperatura e de tensões térmicas para um tempo de aproximadamente 1,3 segundos.

A Figura 54 mostra os gradientes térmicos no interior do lingote de silício. Observa-se que a transição do comportamento dúctil para frágil está ocorrendo no fundo lingote.

Na Figura 55 observa-se a máxima tensão obtida na simulação das tensões térmicas após a solidificação do lingote. Ela está localizada perto da borda superior de um dos braços do suporte de cobre. O valor aproximado é de 1,2 GPa. Os campos de tensão ao redor desse ponto também são elevados e variam de 600 a 232 MPa a partir do pico de tensão. A tensão de 1,2 MPa pode ser suficiente para fraturar o material, pois ultrapassa o limite de resistência à fratura do silício (1,0 GPa). Segundo o critério de Rankine descrito na seção 3.6, as tensões principais no estado de tensões analisado não podem ser iguais ou maiores que a máxima tensão normal encontrada para o material em ensaios uniaxiais de tração e compressão. Se as tensões térmicas normais ao plano XZ da Figura 55 corresponderem às tensões principais e o limite de resistência à fratura de 1 GPa for a tensão máxima normal obtida em um ensaio de tração, pode-se afirmar que o material irá falhar sob uma tensão de 1,2 GPa. Portanto, a fratura ocorrerá nas proximidades das bordas superiores dos braços do suporte de cobre. Esse resultado obtido pela simulação das tensões térmicas é confirmado pela análise da fratura dos lingotes que aconteceram sistematicamente durante o processo de lingotamento contínuo. Essas fraturas, como observado na seção 5.1, ocorreram sem exceção nas bordas superiores dos braços do suporte de cobre, justamente a região onde a máxima tensão térmica é observada.

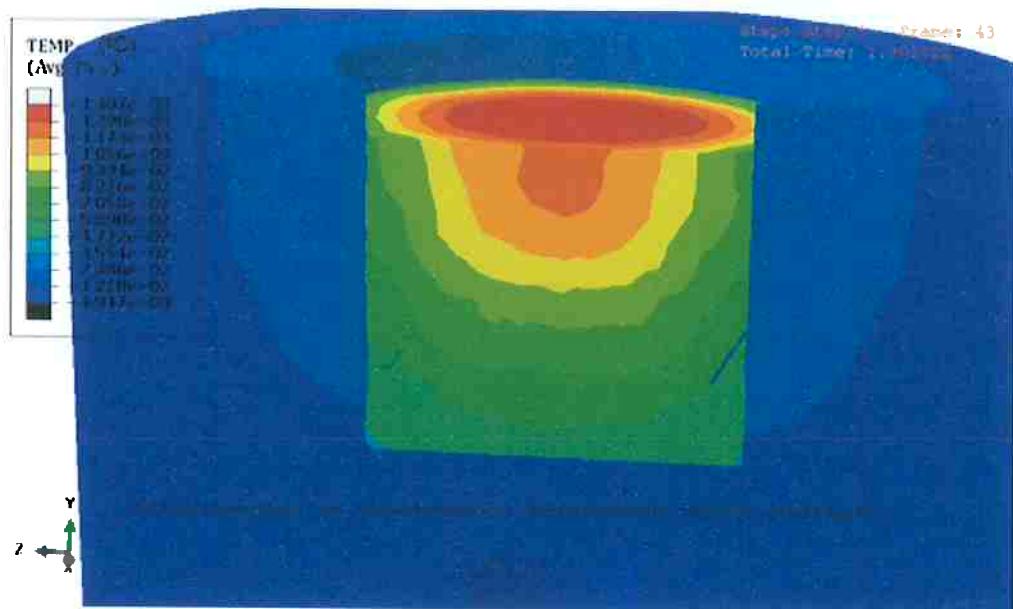


Figura 54- Distribuição de temperatura em um corte no plano YZ próximo das bordas dos braços do suporte de cobre em aproximadamente 1,3 segundos após a solidificação do lingote.



Figura 55- Distribuição de tensões térmicas normais ao plano XZ próximo das bordas dos braços do suporte de cobre em aproximadamente 1,3 segundos, após a solidificação do lingote.

6. Conclusões

Pode-se concluir, neste trabalho, que a pintura da parede do cristalizador com uma solução de Si_3N_4 diminuiu o atrito com a parede dos lingotes de silício, facilitando a remoção sem que ocorresse a fragmentação destes. Seria interessante que experimentos futuros pudessem correlacionar o coeficiente de atrito de lubrificantes com a facilidade de remoção dos lingotes, com o objetivo de obter os lubrificantes que produzem os melhores resultados na extração destes.

Apesar da pintura da parede do cristalizador ter facilitado a remoção dos lingotes, ela não impediu a ocorrência da fratura na base dos lingotes durante o processo de lingotamento contínuo. Sem exceção, todos os lingotes tiveram uma fratura relativamente plana, facetada, de aspecto brilhoso e localizada nas bordas superiores dos braços do suporte de cobre. Isso significa que existe uma concentração de tensão nos lingotes de silício localizada nos cantos e nas bordas superiores dos braços do suporte de cobre, capaz de levar sistematicamente à fratura frágil dos lingotes de silício, após a solidificação. Através da observação das imagens obtidas no MEV da região fraturada do lingote EB46, conclui-se que a fratura é frágil e ocorre por clivagem transgranular.

Através da observação da macrografia do lingote da corrida EB48, pode-se concluir que o calor é extraído pelo fundo e pelas laterais do lingote de silício durante o processo de lingotamento contínuo. O calor extraído pelo fundo produz, no centro do lingote, agulhas verticais. Já o calor extraído pelas laterais do lingote tende a produzir, agulhas na direção horizontal, no entanto, nas proximidades da parede do lingote observam-se agulhas inclinadas ao invés de horizontais. Isso indica que perto da parede do lingote, as duas direções de extração de calor devem-se consideradas. Portanto, apenas no centro do lingote, onde o calor é extraído preferencialmente pelo fundo ocorre solidificação direcional.

A análise das micrografias do lingote da corrida EB48 mostrou que existe refino por solidificação direcional de impurezas metálicas. Isso foi concluído com a observação da região central do lingote. Era esperado que se não houvesse refino por solidificação direcional, uma quantidade razoável de

impurezas se localizasse no centro do lingote. No entanto, isso não foi observado, indicando a ocorrência de refino por solidificação direcional de impurezas metálicas.

A análise química dos fragmentos das corridas EB3 e EB44 indicou uma significativa contaminação por cobre, ocasionada provavelmente pelo contato do suporte de cobre com o lingote. A análise química também mostrou que houve uma pequena remoção de fósforo por evaporação, insuficiente para refinar o silício de grau metalúrgico para silício grau solar. Isso se deve ao baixo tempo em que o silício fica exposto ao feixe durante o lingotamento contínuo. Portanto, para que ocorra uma significativa remoção de fósforo por evaporação é necessário que haja a redução da velocidade de deslocamento do suporte de cobre durante o lingotamento contínuo. Para obter uma velocidade ideal de deslocamento do suporte de cobre, experimentos futuros devem ser realizados para correlacionar velocidade de deslocamento e grau de refino dos lingotes de silício. Além da contaminação por cobre e da pequena evaporação de fósforo durante o lingotamento contínuo, na análise química dos fragmentos das corridas EB43 e EB44 foi observada uma diminuição do teor de ferro, devido ao refino principalmente por solidificação direcional.

Obteve-se na simulação da evolução da temperatura na solidificação um tempo de solidificação de 50 segundos. Este tempo está muito próximo do tempo solidificação calculado pela equação 20. Portanto, pode-se concluir que se a simulação não for uma ferramenta disponível, a equação 20 da seção 3.3 pode obter tempos de solidificação muito próximos aos obtidos na simulação.

A fratura observada após a solidificação de um iniciador de Si-GE sobre o suporte de cobre, localizada na mesma região da fratura do lingote de silício durante o lingotamento contínuo, indicou que as tensões térmicas originadas pelos gradientes térmicos após a solidificação do silício são suficientes para fraturar o material. Para compreender o que acontece, foi realizada uma simulação das tensões térmicas após a solidificação de iniciadores de silício. O resultado desta simulação mostrou que a maior tensão térmica observada foi de aproximadamente 1,2 GPa e ocorre por volta de 1,3 segundos, após a solidificação do lingote. Essa tensão está localizada próxima às bordas superiores dos braços do suporte de cobre. Considerando que as tensões térmicas normais ao plano XZ da Figura 55 correspondem às tensões

principais no estado de tensão analisado e que o limite de resistência a fratura de 1 GPa corresponde a máxima tensão normal obtida em um ensaio de tração, pode-se concluir, pelo critério de Rankine, que o material falhará sob uma tensão de 1,2 GPa, nas proximidades das bordas superiores dos braços do suporte de cobre. Esse resultado obtido pela simulação das tensões térmicas é confirmado pela análise da fratura dos lingotes devido ao fato das fraturas ocorrem justamente na região onde a máxima tensão térmica foi observada na simulação.

As tensões térmicas são causadas pelos gradientes térmicos, portanto, deve-se tentar diminuir a ocorrência destes. Uma proposta para tentar diminuir a ocorrência de gradientes térmicos é a utilização de revestimentos isolantes na parede do cristalizador e na parte interna do suporte de cobre. Outra proposta seria a substituição do cobre do suporte por materiais menos condutores e com ponto de fusão mais elevado que o cobre. Para avaliar a melhor solução seria interessante a realização de novas simulações das tensões térmicas utilizando diferentes revestimentos ou diferentes materiais para o suporte, evitando assim desperdício de material e a perda de tempo com testes desnecessários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. *Atlas de Energia Elétrica.* 2th ed. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/>>. Acesso em: 8 ago. 2013.

DOTTA, V. U. Remoção do fósforo em silício grau metatlúrgico via refusão a vácuo em forno de feixe de elétrons visando a obtenção de material de grau solar. 2011. Monografia (Trabalho de formatura) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. São Paulo, 2011.

ECHEVERRI, E. A. A. Análise numérica e experimental das tensões residuais geradas durante o processo de têmpera de cilindros de aço AISI 1045, 4140 e 4340. 2012. 178 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. *Balanço Energético Nacional 2013: Relatório Síntese.* Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/>>. Acesso em 8 ago 2013.

FAGHRI, A., ZHANG, Y., HOWELL, J. R. *Advanced Heat and Mass Transfer.* [S.I.]: Global Digital Press, 2010. 934 p.

FERREIRA, V. Ultra-baixo coeficiente de atrito entre o par cerâmico Si₃N₄-Al₂O₃ em água. 2008. 129 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GINÉ, M. F. *Espectrometria de emissão atômica: plasma acoplado indutivamente ICP-AES.* São Paulo: [s.n.], 2003. 149 p. Disponível em: <<http://apostilas.cena.usp.br/Fernanda/Livro%20ICP%20OES.pdf>>. Acesso em 01 dez. 2013.

GLICKSMAN, M. E. *Principles of solidification: An introduction to modern casting and crystal growth concepts.* New York: Springer, 2011. 540 p.

HOPCROFT, M. A., NIX, W. D., KENNY, T. W. *What is the Young's Modulus of Silicon?* Journal of microelectromechanical systems, v.19, n.1, p. 229- 238, abril de 2010.

INSTITUTO DE PESQUISA AMBIENTAL DA AMAZÔNIA. *CO₂ equivalente (CO₂e).* Disponível em: <<http://www.ipam.org.br/saiba-mais/glossariotermo/CO2-equivalente-CO2e-/15>>. Acesso em: 10 ago 2013.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. *Rota metalúrgica para produção de silício grau solar.* Disponível em: <<http://www.ipt.br/projetos/5.htm>>. Acesso em: 01 dez. 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **CO₂ emissions from fuel combustion.** Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsFromFuelCombustionHighlights2013.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2013.

JORNAL GAZETA LIFE. **Uso da energia solar cresce 20% no mundo.** Disponível em: <<http://jornalgazetalife.blogspot.com.br/2013/07/uso-da-energia-solar-cresce-20-no-mundo.html>>. Acesso em: 20 nov. 2013.

MAIJER, D.M., et al. **Mathematical modeling of residual stress formation in electron beam remelting and refining of scrap silicon for the production of solar-grade silicon.** Materials Science and Engineering A, n 390 p.188- 201, 2005.

MILLS, K. C., COURTNEY, L. **Thermophysical Properties of Silicon.** ISIJ International, v. 40, p. 130- 138, 2000.

OLIVEIRA, T. S. de. **Refino de Silício por Solidificação Direcional.** 2008. 145 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PBL NETHERLANDS ENVIRONMENTAL ASSESSMENT AGENCY. **Trends in Global CO₂ emissions: 2012 Report .** Disponível em: <http://www.pbl.nl/sites/default/files/cms/publicaties/PBL_2012_Trends_in_global_CO2_emissions_500114022.pdf> Acesso em: 12 nov. 2013.

PEREIRA, R. O. S. **Modelamento matemático do escoamento turbulento, da transferência de calor e da solidificação no distribuidor e na máquina de lingotamento contínuo.** 2004. 342p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

PETERSEN, K. E. **Silicon as mechanical materials.** Proceedings of the IEEE. v. 70, n. 5, p. 420- 457, maio 1982.

PHARR, G. M., OLIVER, W. C., CLARKE D. R. **The mechanical behavior of silicon during small-scale indentation.** Journal of Electronic Materials. v. 19, n. 9, p. 881- 887, 1990.

RITCHIE, R. O. Failure of Silicon: crack formation and propagation. In: WORKSHOP ON CRYSTALLINE SOLAR CELL MATERIALS AND PROCESSES, 13., 2003, Vail. **Slides da apresentação,** Vail: [s.n.], 2003. Disponível em: <http://www.lbl.gov/ritchie/Programs/FILM/Ritchie_Si_solar_Vail03.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2013.

SCHÖN, C. G. **Mecânica dos Materiais:** fundamentos e tecnologia do comportamento mecânico. Rio de Janeiro: Campus, 2013. 552 p.

SCHOOL OF PHYSICS AND ASTRONOMY OF UNIVERSITY OF EDINBURGH. **High Pressure Phases of Group IV and III-V Semiconductors.** Disponível em: <<http://www2.ph.ed.ac.uk/~gja/rev00.pdf>>. Acesso em: 07 dez 2013.

TANGSTAD, M., SAFARIAN, J (Ed.). **Compendium: New solar grade silicon production processes**. Trondheim: [s.n.], 2012. 202p.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY. **Solar energy technology basics**. Disponível em: <http://www.eere.energy.gov/basics/renewable_energy/>. Acesso em: 11 ago 2013.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. Annual Energy Outlook 2013. Disponível em: <[http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2013\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2013).pdf)>. Acesso em: 12 ago 2013.

WANG, J., HUANG, Q. A., YU, H. **Size and temperature dependence of Young's modulus of a silicon nano-plate**. Journal of Physics D: Applied Physics. v.41, n. 165406, p. 1- 5, julho 2008.

WATANABE, H., YAMADA, N., OKAJI, M. **Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K**. International Journal of Thermophysics. v. 25, n. 1, p. 221- 236, janeiro 2004.

WULPI, D. J. **Understanding How Components Fail**. 2th ed. Geauga County: ASM International, 2000. 293 p.