

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITECNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**ESTUDO FUNDAMENTAL DA REMOÇÃO DE
FÓSFORO DE SILÍCIO POR TRATAMENTO A VÁCUO**

Pedro Henrique Borges da Silva

São Paulo

2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITECNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ESTUDO FUNDAMENTAL DA REMOÇÃO DE FÓSFORO DE SILÍCIO POR TRATAMENTO A VÁCUO

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Graduação em
Engenharia

Pedro Henrique Borges da Silva

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica

São Paulo

2011

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

RESUMO

O presente trabalho reúne uma revisão sobre dados e exigências do silício grau solar, principalmente em relação à impureza fósforo, resultados experimentais de remoção de fósforo de silício apresentados na literatura e obtidos por meio de experimentos realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas e avaliação dos resultados com base no comportamento termodinâmico e cinético do fósforo contido no silício durante o tratamento á vácuo. O trabalho tem como objetivo mais amplo, fornecer dados fundamentais para o desenvolvimento de um processo eficiente de remoção desta impureza presente no silício, a qual constitui uma importante etapa da rota metalúrgica de purificação do silício grau metalúrgico para silício grau solar. Os ensaios foram realizados com o objetivo de mapear as variáveis mais importantes na cinética do tratamento a vácuo, tais como: temperatura, relação massa/volume e agitação do banho. Os resultados foram comparados com as previsões teóricas da cinética de evaporação do fósforo presente no silício e com dados experimentais encontrados na literatura.

ABSTRACT

This report presents a review of data and requirements about solar grade silicon, mainly considering phosphorus as one of the most important impurities of solar grade silicon, experimental results obtained by literature review, experiments carried out at IPT and an evaluation based on kinetic and thermodynamic of phosphorus behavior in silicon melts. The study was carried out aiming provide fundamental data for an efficient process to remove this impurity from silicon, which will be an important step of development of a metallurgical route applied to upgrade metallurgical grade silicon to solar grade silicon. The experiments were carried out in order to evaluate the most important variables on the kinetics of vacuum treatment such as temperature, mass/volume and the agitation of the molten silicon. The results were compared with theoretical predictions of the kinetic of phosphorus removal from silicon by vacuum as well as with data presented at literature.

Lista de Figuras

Figura 1: Pressões parciais de P e P_2 em função do teor de P no Si a 1823K(Miki, et al., 1996)	4
Figura 2:Variação da pressão parcial de fósforo em equilíbrio com P dissolvido no silício em função da temperatura e para diferentes teores de P presentes no silício.....	5
Figura 3: Resultados encontrados na literatura (Ikeda, et al., 1992), (Miki, et al., 1996), (Safarian, et al., 2010).....	7
Figura 4: Modelo de cinética do processo de remoção de fósforo por tratamento a vácuo calculado a partir da eq.(14).....	13
Figura 5: Esquema de montagem dos cadinhos.	18
Figura 6: Bobina usada para fundir e manter o aquecimento do silício (vermelho) e sua alavanca para basculamento.....	19
Figura 7: Suporte para amostradores (vermelho) e casca de zirconita (azul).....	19
Figura 8: Vista superior do banho de 500g Si fundido a 1750°C.....	21
Figura 9: Vista lateral do banho de 500g Si fundido a 1750°C	21
Figura 10: Amostras do ensaio de 500g Si tratado sob vácuo a 1750°C.....	22
Figura 11: Efeito da temperatura para $a/v = 0,445$	25
Figura 12: Efeito da temperatura para $a/v = 0,148$	25
Figura 13: Efeito do parâmetro a/v para $T=1650^{\circ}\text{C}$	26
Figura 14: Efeito do parâmetro a/v para $T=1750^{\circ}\text{C}$	27
Figura 15: Efeito da agitação por sopro de gás	29
Figura 16: Efeito da pressão 500g 1650°C.....	30
Figura 17: Efeito da pressão 1500g 1750°C.....	30
Figura 18: Comparação das corridas com pressão de 100 Pa	31
Figura 19: Ensaio com 10kg	32
Figura 20: Comparação com o modelo 0,445cm-1/1650°C	33
Figura 21: Comparação com o modelo 0,445cm-1/1750°C	34
Figura 22: Comparação com o modelo 0,148cm-1/1650°C	34
Figura 23: Comparação com o modelo 0,148cm-1/1750°C	35
Figura 24: Análises de Manganês para corridas com $a/v=0,445\text{cm-1}$	37
Figura 25: Análises de Manganês para corridas com $a/v=0,148\text{cm-1}$	37
Figura 26: Análises de Cálcio para corridas com $a/v=0,445\text{cm-1}$	38
Figura 27: Análises de Cálcio para corridas com $a/v=0,148\text{cm-1}$	38

Figura 28: Análises de Cobre para corridas com $a/v=0,445\text{cm}^{-1}$	39
Figura 29: Análises de Alumínio para corridas com $a/v=0,445\text{cm}^{-1}$	39
Figura 30: Elementos voláteis Zn, Mg e Cu da corrida 06 com $a/c=0,445\text{cm}^{-1}$ T=1650°C e pressão de 100Pa	40
Figura 31: Comparação com a literatura (Ikeda, et al., 1992), (Miki, et al., 1996), (Safarian, et al., 2010).....	41

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tabela de resultados obtidos por fusão em forno de feixe de elétrons(5).....	2
Tabela 2: Cálculo das volatilidades relativas (2), (11), (15)	11
Tabela 3: Identificação dos ensaios feitos para o trabalho	16
Tabela 4: Relações a/v para cadinho de 105mm nas condições de ensaio.....	22
Tabela 5: : Resultados experimentais mostrando a variação do teor de P (ppm) em função do tempo e tratamento (min).	24

Lista de Abreviaturas e Siglas

P -	Fósforo
Si -	Silício
Al -	Alumínio.
Ba -	Bário.
Ca -	Cálcio.
Cu -	Cobre.
Fe -	Ferro.
K -	Potássio.
Mg -	Magnésio.
Mn -	Manganês.
Na -	Sódio.
Ti -	Titânio.
Mass pct -	Porcentagem em massa
P_P -	Pressão parcial de P(g)
P_{P_2} -	Pressão parcial de P ₂ (g)
P(g) -	Fósforo na forma monoatômica gasosa.
$\underline{P}$ -	fósforo dissolvido no banho.
V -	Volume do banho.
A -	Área da interface do banho com a fase gasosa.
[P] ₀ -	Concentração inicial de fósforo no banho.
[P] _t -	Concentração de fósforo no banho para tempo = t.
ΔG^0 -	Variação da energia livre de Gibbs padrão.
T _K -	Temperatura em Kelvin
T -	Temperatura em °C.
%i _t -	Concentração de soluto no tempo t.
%i -	Concentração de soluto inicial.
β_T -	Coefficiente global de transporte.
t -	Tempo de tratamento.
β_L -	Coefficiente de transporte no líquido.

β_E -	Coeficiente de evaporação do soluto na interface metal/gás.
β_G -	Coeficiente de transporte na fase gasosa.
D_i -	Coeficiente de difusão no líquido.
v -	Velocidade de convecção do líquido.
r -	Raio do cadinho.
α_r -	Volatilidade relativa.
γ^o -	Coeficiente de atividade raoultiana.
p_i^o -	Pressão parcial em equilíbrio com o soluto puro.
p_{Si} -	Pressão parcial do Silício puro.
R -	Constante universal dos gases.
K -	Constante de equilíbrio.
p_P^o -	Pressão parcial inicial de fósforo.
γ_P^o -	Coeficiente inicial raoultiano.
M_P -	Massa molar do fósforo.
R -	Constante universal dos gases.
$C_{P,\infty}$ -	Concentração média no banho.
C_P^S -	Concentração na interface.
C_P^t -	Concentração de P média no banho no tempo t.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Energia solar e o potencial do uso de tratamento a vácuo como uma possível etapa de purificação de silício empregado em células solares fotovoltaicas.	1
1.2	Características do Silício e de suas Impurezas.	3
1.3	Termodinâmica e cinética de Evaporação do Sistema Fósforo-Silício – Reação de primeira ordem	6
1.3.1	Transporte na fase gasosa βG	8
1.3.2	Transporte na fase líquida βL	8
1.3.3	Evaporação na interface metal/gás βE	9
1.4	Termodinâmica e Cinética de Evaporação do Sistema Fósforo-Silício	10
2	OBJETIVOS.....	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1	Definição dos ensaios.....	16
3.2	Material de partida	17
3.3	Aparato Experimental	18
3.4	Procedimento experimental	20
3.5	Análise das amostras.....	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1	Efeito da Temperatura	24
4.2	Efeito da relação área/volume.....	26
4.3	Efeito da agitação.....	27
4.4	Efeito da Pressão.....	29
4.5	Efeito do aumento de escala	32
4.6	Comparação dos resultados experimentais com o modelo cinético	33

4.7	Outros elementos voláteis	36
4.8	Comparação com a literatura	41
5	CONCLUSÕES.....	42
6	Referências bibliográficas	43
ANEXO 1: Cálculo da Volatilidade Relativa do Fósforo e Coeficiente de Evaporação na Superfície		45

1 INTRODUÇÃO

1.1 Energia solar e o potencial do uso de tratamento a vácuo como uma possível etapa de purificação de silício empregado em células solares fotovoltaicas.

A energia solar fotovoltaica vem crescendo muito nos últimos anos, chegando a atingir taxas de crescimento de até 85% entre 2007 e 2008 e mantendo crescimento maior que 30% desde 1999 (G. Flamant, et al., 2006). O silício é a principal matéria-prima usada na produção de células solares fotovoltaicas. No entanto, a rota química tradicional de produção de silício solar (processo Siemens) é de elevado custo e, visando reduzir os custos deste tipo de energia, é fundamental procurar reduzir o custo de produção do silício. Para tanto, é necessário procurar rotas alternativas à rota química, mas que ao mesmo tempo garantam uma pureza suficiente para que seja possível a obtenção de uma eficiência adequada de conversão da radiação solar em energia elétrica. Para isso é necessário desenvolver um processo alternativo e mais barato que o usado para se obter silício para fins eletrônicos, o qual possui uma exigência muito maior de pureza e, portanto pode ser usado como matéria prima para painéis solares (Morita, et al., 2003). O tratamento a vácuo do silício fundido tem grande potencial como uma das possíveis etapas de uma rota metalúrgica alternativa de purificação de silício. O tratamento a vácuo é tradicionalmente empregado em processos pirometalúrgicos, tais como o refino de ligas de alta reatividade e materiais com composição controlada (Neto, 1990), como, por exemplo, remoção de bismuto, arsênio e antimônio de cobre líquido ou produção de aços com baixo nível de impurezas e gases dissolvidos (Hidrogênio e Nitrogênio) (Safarian, et al., 2010).

O vácuo age no banho metálico basicamente de duas formas. Primeiro evitando a oxidação e em segundo, e mais importante para esse trabalho, deslocando o equilíbrio entre o banho e as espécies gasosas, no sentido de gerar mais fases gasosas, volatilizando assim elementos com maiores pressões de vapor (Neto, 1990).

Devido à interação do banho com cadinhos, cascas e refratários em geral, pode haver um valor limite, acima do equilíbrio teórico para o nível de impurezas no material, pois ao retirar esses elementos do banho, pode deslocar o equilíbrio das reações entre metal e o recipiente, gerando assim um gradiente responsável pelo

fenômeno de transporte de elementos do cadinho, casca ou refratário, através do metal, até a fase gasosa (Neto, 1990).

Uma das técnicas de tratamento de silício à vácuo é o emprego de um forno de feixe de elétrons no qual o silício é fundido localmente por um feixe de elétrons, sob alto vácuo e na presença de um molde de cobre refrigerado à água, ou seja, na ausência de materiais refratários convencionais, propiciando assim que impurezas sejam vaporizadas durante o tratamento sem a contaminação pelo cadinho. Resultados apresentados na literatura mostram que esta técnica pode conduzir a uma concentração em massa de P de 0,39ppm, podendo chegar a 0,22ppm em algumas regiões do material fundido (J. C. S. Pires, 2005). Esse método é eficiente, já que alia alto vácuo e altas temperaturas obtidas na superfície do material fundido, além de evitar a reação entre o silício e materiais refratários que podem impedir a obtenção de elevados níveis de vácuo. Resultados dessa técnica podem ser observados na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1: Tabela de resultados obtidos por fusão em forno de feixe de elétrons (J. C. S. Pires, 2005)

Chemical analysis before and after silicon melting, final purity and efficiency of extraction						
Impurities	Powder of leached MG-Si			MG-Si in massive form without leaching		
	Before melting (ppmw)	After melting (ppmw)	Efficiency of extraction (%)	Before melting (ppmw)	After melting (ppmw)	Efficiency of extraction (%)
Al	53.00	0.09	99.83	110.00	0.44	99.60
Ba	11.00	0.00	100.00	0.04	<0.01	>75.61
B	15.00	10.00	33.33	10.00	7.30	27.00
Ca	185.00	0.02	99.99	26.00	0.31	98.81
Cu	1.80	0.01	99.20	6.50	0.29	95.54
Fe	31.00	0.03	99.90	790.00	0.70	99.91
K	30.00	0.03	99.92	0.10	0.10	0.00
Mg	4.60	<0.01	>99.78	4.20	0.02	99.50
Mn	2.00	0.003	99.85	75.00	0.027	99.96
Na	480.00	0.04	99.99	0.33	0.05	83.94
P	23.00	0.41	98.20	38.00	0.39	98.97
Ti	3.00	0.002	99.93	42.00	0.087	99.80
Others	20.58	1.12	94.56	16.32	2.74	83.21
Total	844.98	1.766	99.79	1108.49	5.165	99.53
Final purity (%)	99.92	99.99982		99.88	99.9995	

1.2 Características do Silício e de suas Impurezas.

O silício é um elemento da família IVA, com número atômico 14, massa atômica 28,08, estrutura cristalina de diamante, ponto de fusão 1414°C. Densidade do sólido 2,33 g/cm³ e 2,57g/cm³ quando líquido. No estado sólido não sofre aquecimento por indução sendo necessário um susceptor para aquecê-lo. No estado líquido pode ser aquecido por indução sem auxílio de susceptor. Caso haja susceptor, parte do campo eletromagnético age sobre o líquido gerando pequena agitação.

Como o silício produzido para a indústria fotovoltaica era tradicionalmente muito puro, já que tinha sua origem na obtenção do silício de grau eletrônico, a indústria de células fotovoltaicas nunca se preocupou com sua especificação em termos de nível de contaminantes, já que este silício era mais puro que o necessário para fabricação de células solares. No entanto, com a produção de um silício dedicado a esta aplicação, seja pela rota química (processo Siemens) modificado, seja por processos alternativos, tais como a rota metalúrgica, surgiu a questão do nível máximo de contaminantes permitido, a qual é uma pergunta recente que não se tem uma resposta de consenso. Desta forma, a pureza do Silício para utilizações fotovoltaicas não é bem estabelecida e varia de autor para autor. As citações variam de 7N de silício (99,99999% ou 0,1 ppm) (Morita, et al., 2003) a 6N (99,9999% ou 1ppm)(H. Baba, 1995), ou até mais impuro ainda. No entanto, estes níveis de pureza são muito acima do silício grau metalúrgico comercial, em torno de 99,5 a 99,7% de pureza(Braga, et al., 2007). Além da pureza total, existem alguns elementos críticos para a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, o fósforo é um desses elementos, que necessita de teores entre menos de 0,1ppm(H. Baba, 1995) até 1ppm(Kelichi Ishtara, 1999) ou valores como menor que 10 ppm(Lebralc, et al., 2008).

O fósforo usado para gerar silício do tipo n, também age diminuindo a vida média dos portadores (elétrons livres e lacunas), portanto é importante apenas que uma fina camada eletricamente ativa tenha concentrações elevadas de P para que assim que gerado o portador por estímulo fotoelétrico saia da região onde há grande chance de se recombinar.(Filomena, et al., 2008)

Ao contrário da maioria das impurezas, o fósforo não pode ser removido pela solidificação direcional, pois possui um coeficiente de distribuição do soluto (razão entre as concentrações de equilíbrio no Si sólido e no Si líquido) igual a 0,350,

portanto muito próximo de 1 e ordens de grandeza acima de outros elementos como, por exemplo, Ferro ($6,40 \times 10^{-6}$) e Titânio ($2,0 \times 10^{-6}$) (Morita, et al., 2003). Para a remoção de fósforo é necessário empregar outras técnicas. Uma das possibilidades é justamente o emprego de vácuo ao silício fundido. Como a pressão de vapor do silício puro é relativamente baixa, 0,689 Pa a 1700K (Morita, et al., 2003), pode-se evaporar preferencialmente os elementos que possuem maior pressão de vapor, considerando obviamente as atividades destes elementos dissolvidos no silício.

Quando em equilíbrio em um banho de silício, segundo a literatura, a espécie gasosa em equilíbrio com o fósforo dissolvido no silício na faixa de concentração usada nesse trabalho (3ppm a 60ppm em massa) será o fósforo monoatômico (P), (Morita, et al., 2003), (Miki, et al., 1996) como mostrado na Figura 1. A eq.(1) representa a variação de energia livre da Reação 1 para pressões entre 0,00118 e 0,0493 Pa (Morita, et al., 2003), ou seja, onde predomina a espécie P na fase gasosa.

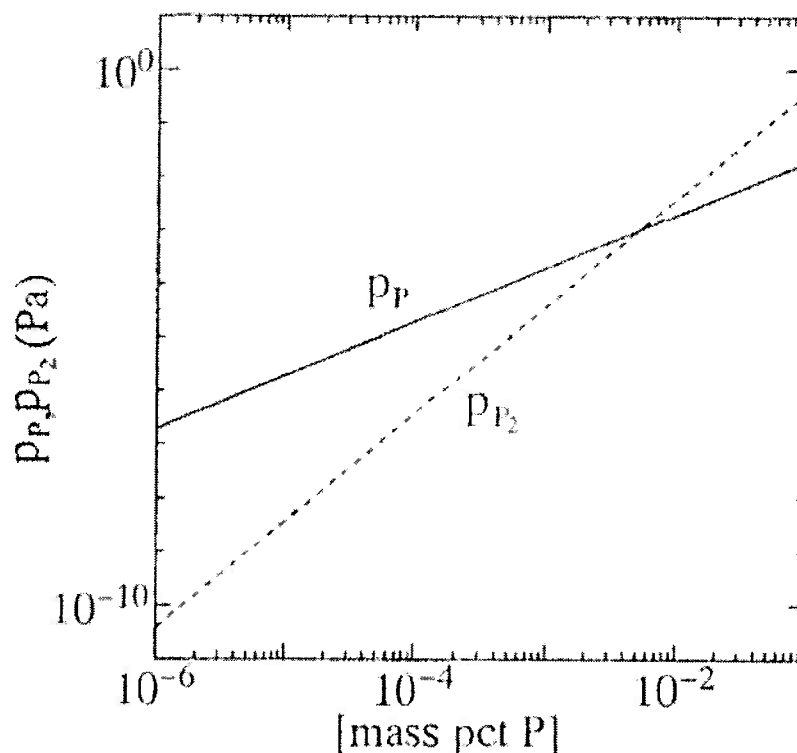
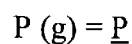


Figura 1: Pressões parciais de P e P_2 em função do teor de P no Si a 1823K (Miki, et al., 1996)

A Figura 2, a seguir, mostra as pressões parciais de P em equilíbrio com uma dada concentração de P no silício a uma determinada temperatura com base nos dados apresentados na Reação 1 e na eq.(1).

Reação 1: Reação preferencial para as concentrações de P neste trabalho



Equação 1: Variação da energia livre da reação [1](2)

$$\Delta G^o = -387.000(\pm 2,000) + 142(\pm 10,1T_K)(J/Mol)$$

. Este gráfico foi construído admitindo válida a lei de Henry para o fósforo dissolvido no silício, já que os teores de fósforo presentes no silício estão normalmente abaixo de 60 ppm.

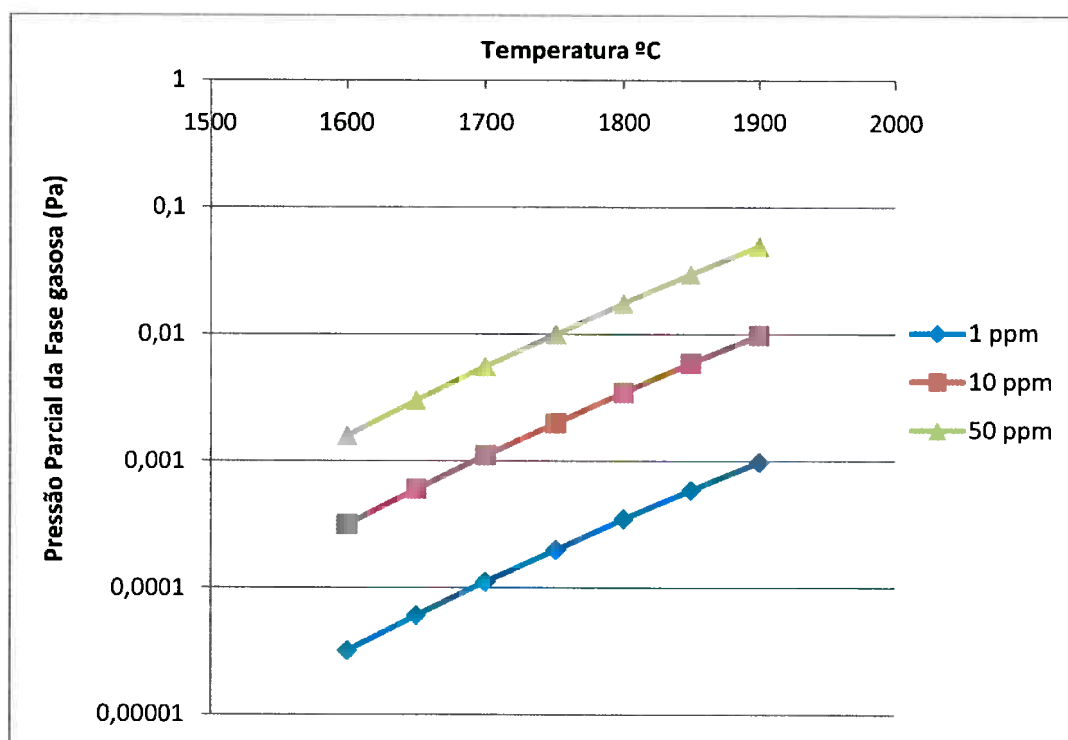


Figura 2: Variação da pressão parcial de fósforo em equilíbrio com P dissolvido no silício em função da temperatura e para diferentes teores de P presentes no silício.

1.3 Termodinâmica e cinética de Evaporação do Sistema Fósforo-Silício – Reação de primeira ordem

A cinética de vaporização de um soluto geralmente é expressa por uma equação de primeira ordem como mostrado na eq.(2): (Neto, 1990), (Geiger, et al., 1973)

Equação 2: Cinética de primeira ordem (Neto, 1990)

$$\ln\left(\frac{\%i_t}{\%i_o}\right) = -\beta_T \cdot A \cdot V^{-1} \cdot t$$

Onde: $\%i_t$ é a concentração de soluto no tempo t;

$\%i_o$ é a concentração de soluto inicial;

β_T é o coeficiente global de transporte;

A é a área superficial do banho líquido;

V é o volume do banho;

t é o tempo de tratamento.

Na literatura se encontram dados suficientes para calcular alguns coeficientes globais em cada processo, rearranjando a eq.(2), temos a eq.(3) que usando dados da literatura gera a Figura 3, na qual a derivada das curvas corresponde ao coeficiente global de transporte, quanto mais perto da vertical, mais eficiente é o processo.

Equação 3: Coeficiente global de transporte

$$-\frac{V}{A} \cdot \ln\left(\frac{\%i_t}{\%i_o}\right) = \beta_T \cdot t$$

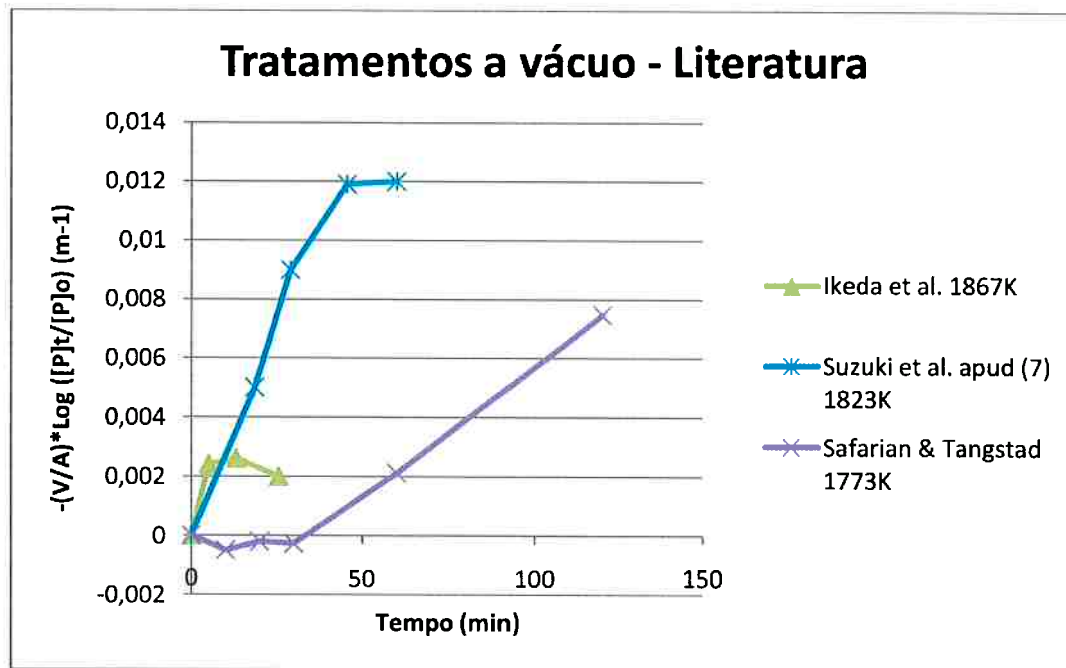


Figura 3: Resultados encontrados na literatura (Ikeda, et al., 1992), (Miki, et al., 1996), (Safarian, et al., 2010)

As condições usadas por esses autores são:

- Ikeda et al.: Silício grau metalúrgico lavado com acetona em ultra-som. Pressão entre 10^{-3} e 10^{-2} Pa, $T=1867K$, $a/v=1,12cm^{-1}$, forno de feixe de elétrons, cadinho semi-esférico de cobre de 60mm de diâmetro interno com 50g de silício. (Ikeda, et al., 1992)
- Safarian & Tangstad: Silício grau metalúrgico moído +6,3-15mm, lavado com álcool e lixiviado com ácido fluorídrico, Pressão entre 2 e 4 Pa, $T=1773K$, $a/v=0,40cm^{-1}$ em forno de indução com cadinho de grafita de alta densidade de 40mm de diâmetro interno com 80g de silício. (Safarian, et al., 2010)
- Suzuki et al.: $T=1823K$, Pressão de 0,027 Pa. (Safarian, et al., 2010), (Ikeda, et al., 1992)

O coeficiente global de transporte pode ser expresso através do coeficiente de cada etapa que compõe o processo de transporte desse soluto que são: Transporte no líquido (englobando no interior do líquido e camada limite), reação na interface e transporte na fase gasosa (incluindo interior da fase gasosa e camada limite).

A equação que determina esse coeficiente é a eq.(4) a seguir:

Equação 4: Coeficiente global de transporte

$$\frac{1}{\beta_T} = \frac{1}{\beta_L} + \frac{1}{\beta_E} + \frac{1}{\beta_G}$$

Onde: β_L é o coeficiente de transporte no líquido;

β_E é o coeficiente de evaporação do soluto na interface metal/gás;

β_G é o coeficiente de transporte na fase gasosa.

Para determinar qual a etapa controladora do processo, esses coeficientes devem ser analisados separadamente.

1.3.1 Transporte na fase gasosa β_G

O coeficiente β_G é apresentado como inversamente proporcional a pressão da câmara ou então através de modelos envolvendo camada limite estagnante (Neto, 1990). Segundo (Geiger, et al., 1973), esse efeito é desprezível com pressões abaixo de 10^{-2} atm ou 1000 Pa. As condições experimentais adotadas na maioria dos ensaios foram de pressões muito reduzidas (menores que 0,5 Pa), e, além disso, a câmara do forno é resfriada a água, portanto, ocorre constante condensação dos elementos vaporizados em sua superfície e essa etapa é assumida como sendo mais rápida que as demais.

1.3.2 Transporte na fase líquida β_L

Para o transporte na fase líquida deve-se considerar a movimentação do líquido, seja por convecção natural, seja por convecção forçada. No caso do emprego de banhos aquecidos por indução, é natural que ocorra convecção forçada. Neste caso, pode-se empregar, por exemplo, o modelo de Machlin, o qual é indicado para velocidades altas como as geradas por fornos de indução (Neto, 1990). Neste caso, o coeficiente de transporte pode ser expresso pela eq.(5) a seguir: (Geiger, et al., 1973)

Equação 5: Coeficiente de transporte no líquido. (Geiger, et al., 1973)

$$\beta_L = (8 D_i \cdot v / \pi \cdot r)^{1/2}$$

Onde: D_i é coeficiente de difusão da impureza no líquido;

v é a velocidade de convecção do líquido;

r é o raio do cadinho.

Para obtenção deste coeficiente, a dificuldade do cálculo está na avaliação da velocidade de convecção do líquido. Existem modelos para o cálculo dessa velocidade baseado nas características do campo magnético e do metal, porém a dificuldade em se medir esse campo, principalmente com a interação com o cadinho, impossibilita análises mais profundas desse parâmetro. Em (Geiger, et al., 1973) afirma-se que para fornos de indução o “tempo de vida” do líquido na superfície “ r/v ” é da ordem de 1 segundo para fornos de indução nos quais a indução age diretamente no líquido, para montagens como as feitas nesse trabalho nas quais a indução não atua diretamente no líquido esse tempo tende a aumentar, tornando o coeficiente menor.

Considerando a indução agindo no silício numa temperatura próxima ao ponto de fusão (coeficiente de difusão do fósforo no silício líquido: $D_i = 4,2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ (Garandet, 2007)) pode-se estimar esse coeficiente como 0,023cm/s para um tempo de vida de 1 segundo.(não foi possível identificar na literatura dados do coeficiente de difusão em outros níveis de temperatura).

1.3.3 Evaporação na interface metal/gás β_E

O coeficiente de evaporação na interface pode ser determinado pela eq.(6) e resultou no valor de 0,0025cm/s, a qual é uma ordem de grandeza abaixo do coeficiente de transporte no líquido. Este cálculo foi realizado para os dados disponíveis da impureza fósforo dissolvida no silício líquido a 1923K (menor temperatura usada na parte experimental).

Equação 6: Coeficiente de transporte na interface Líquido-Gás

$$\beta_E = \frac{\gamma^0 P_P^0}{\rho_m \sqrt{2\pi M_P R T_K}}$$

Onde: γ^0 é o coeficiente de atividade raoultiana;

P_P^0 é pressão parcial em equilíbrio com o soluto puro;

ρ_m é a densidade molar do fósforo;

M_P é a massa molar do fósforo;

R é a constante dos gases;

T_K é a temperatura em K.

A princípio pela eq.(6) pode se pensar que o coeficiente diminui com a temperatura, porém como mostrado no Anexo 1, $\gamma^0 P_P^0$ variam exponencialmente com a temperatura, resultando num aumento do coeficiente com o aumento da temperatura.

O dado adotado para o produto $\gamma^0 P_P^0$ pode ser visto em detalhes no Anexo 1 como também os cálculos para o $\beta_E = 0,0025 \text{ cm/s}$.

1.4 Termodinâmica e Cinética de Evaporação do Sistema Fósforo-Silício

Para que o fenômeno de refino a vácuo ocorra, é necessário que a proporção de soluto em relação ao silício seja maior na fase gasosa em relação à fase líquida, para avaliar isso, surge o conceito de volatilidade relativa mostrada na eq.(7). Quando esse parâmetro for maior que 1, é possível aumentar a pureza do solvente, se for menor que 1, um tratamento a vácuo aumentaria a concentração de soluto, pois o solvente que seria evaporado preferencialmente. (Neto, 1990)

Equação 7: Volatilidade relativa (Neto, 1990)

$$\alpha_r = \gamma^o \cdot \frac{p_{i^o}}{p_{Si}}$$

Onde: α_r é a volatilidade relativa;

γ^o é o coeficiente de atividade raoultiana;

p_{i^o} é pressão parcial em equilíbrio com o soluto puro;

p_{Si} é a pressão parcial do Silício puro.

p_{Si} e p_{i^o} podem ser calculados através da eq.(8) a seguir (Ikeda, et al., 1992):

Equação 8: Cálculo da pressão de equilíbrio do Si(g) com Si(l) (Ikeda, et al., 1992).

$$\text{Log}(P_{i^o}) = -A \cdot \left(\frac{1}{T_K} \right) - B \cdot \text{Log}(T_K) + C \cdot T_K + D$$

Os dados A, B, C podem ser encontrados em (O. Kubaschewski, 1974) para Al, Ca, Mg e Si, o γ^o pode ser encontrado em (Morita, et al., 2003) para Al, Ca e Mg, o α_r do P pode ser calculado como descrito no anexo 1 a partir de dados em (Miki, et al., 1996) e estão representados na Tabela 2, o cálculo da volatilidade relativa do P está descrito no Anexo 1.

Tabela 2: Cálculo das volatilidades relativas (Morita, et al., 2003), (Miki, et al., 1996), (O. Kubaschewski, 1974)

Elemento	A	B	C	D	Pi(mmHg)	γ^o	α_r	T(K)
Al	16380	1	0	12,32	1,18	0,22	87,03	1823
Ca	8920	1,39	0	27,41	1057,97	0,18	65780,63	1823
Mg	7550	1,41	0	12,79	10037,75	0,0016	75333,56	1798
P							54,49	1823
Si	-20900	-0,56	0	10,78	0,0030	1	1	1823

Portando o fósforo é um dos elementos que podem ser removidos por vaporização.

Considerando que o vácuo seja suficientemente baixo para que a etapa de transporte no gás seja desprezível, temos a igualdade nos fluxos de fósforo no transporte no líquido e no transporte no gás a cada momento representados pela eq.(9) (Geiger, et al., 1973).

Equação 9: Equilíbrio entre fluxo no líquido e na interface (Geiger, et al., 1973)

$$j_P = \beta_l(C_{P,\infty} - C_P^s) = \beta_e C_P^s$$

Onde: j_P é o fluxo de fósforo;

β_l e β_e são os coeficientes de transporte no líquido e evaporação na interface respectivamente;

$C_{P,\infty}$ e C_P^s são as concentrações média e da interface respectivamente.

Isolando C_P^s tem-se a eq.(10) (Geiger, et al., 1973).

Equação 10: Concentração na interface em função da concentração média e coeficientes de transporte (Geiger, et al., 1973)

$$C_P^s = \frac{\beta_l}{\beta_l + \beta_e} \cdot C_{P,\infty}$$

Substituindo a eq.(10) na eq.(9) temos a eq.(11).

Equação 11: Fluxo de fósforo em função da concentração média (Geiger, et al., 1973)

$$j_P = \left(\frac{\beta_e \beta_l}{\beta_e + \beta_l} \right) C_{P,\infty} = \beta_T C_{P,\infty}$$

Onde β_T é o coeficiente de transporte global de fósforo.

Nota-se que a eq.(11) confirma a eq.(4) ao se desprezar o coeficiente de transporte no gás.

A variação da quantidade de fósforo no silício com o tempo é igual a quantidade de fósforo que passa pela interface do banho, essa igualdade está expressa na eq.(12):

Equação 12: Equação diferencial do transporte de P

$$-V \frac{dC_{P,\infty}}{dt} = A \beta_T C_{P,\infty}$$

Onde A é a área superficial do banho e V o volume total do banho.

Integrando de acordo com a eq.(13) (Geiger, et al., 1973), resulta na eq.(14) (Geiger, et al., 1973) que confirma a eq.(2).

Equação 13: Integração da equação diferencial do transporte de P (Geiger, et al., 1973)

$$\int_{C_{P,\infty}=C_{P,\infty}}^{C_{P,\infty}=C_P^t} \frac{dC_P}{C_P} = \frac{A}{V} \beta_T \int_0^t dt$$

Onde C_P^t é a concentração média de fósforo no banho no tempo t.

Equação 14: Equação final da concentração de fósforo em função do tempo (Geiger, et al., 1973)

$$\ln\left(\frac{C_P^t}{C_{A,\infty}}\right) = \frac{A}{V} \beta_T t$$

Baseado nos dados termodinâmicos e cinéticos apresentados anteriormente, a Figura 4 a seguir apresenta o modelo da eq.(14) aplicado em algumas condições experimentais adotadas no presente trabalho, ou seja, temperaturas entre 1500 e 1650°C e diferentes relações A/V conseguidas através da alteração da massa de Si (500g e 1500g) em cadinhos com o mesmo diâmetro.

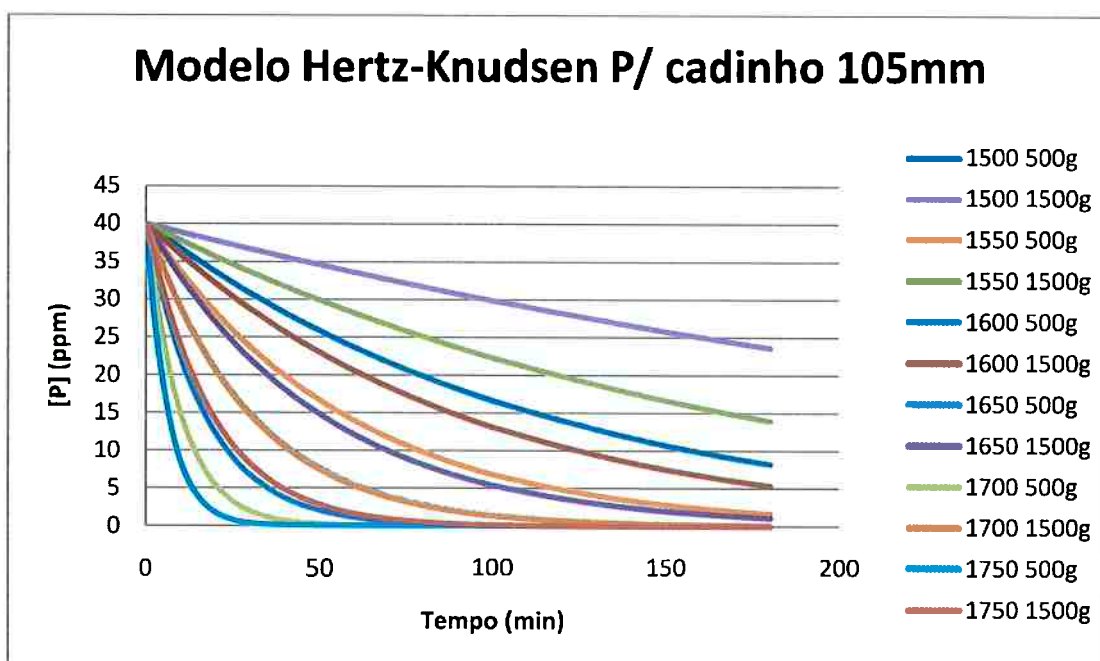


Figura 4: Modelo de cinética do processo de remoção de fósforo por tratamento a vácuo calculado a partir da eq.(14)

Na Figura 4 observa-se que o modelo indica uma velocidade maior de remoção de fósforo com o aumento da temperatura e da relação área/volume (quanto menor a massa, maior a relação a/v).

2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é avaliar aspectos fundamentais da remoção de fósforo como impureza do silício durante o tratamento a vácuo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Definição dos ensaios

Foram feitos 10 ensaios para avaliar o efeito dos seguintes parâmetros:

- Temperatura;
- Relação área/volume;
- Agitação
- Pressão da câmara.

A identificação desses ensaios e as principais condições adotadas está na Tabela 3.

Tabela 3: Identificação dos ensaios feitos para o trabalho

Ensaio	Massa (g)	Temperatura (°C)	Cadinho	A/v (cm ⁻¹)	Pressão (Pa)	Agitação	Teor inicial (ppm)
01	500	1650	Grafita	0,445	0,05 a 0,5	--	40
02	500	1750	Grafita	0,445	0,05 a 0,5	--	40
03	1500	1650	Grafita	0,148	0,05 a 0,5	--	40
04	1500	1750	Grafita	0,148	0,05 a 0,5	--	40
05	10000	1650	Grafita	0,052	9600	--	60
06	500	1650	Grafita	0,445	100	--	60
07	1500	1650	Grafita	0,148	---	Sopro de Argônio	60
08	870	1650	Carbeto de Si	0,148	---	Indução	40
09	1500	1750	Grafita	0,148	100	--	40
10	1500	1650	Grafita	0,148	250	bolhas de argônio	40

- Os ensaios 01, 02, 03 e 04 foram feitos para estudar o efeito da temperatura e da relação a/v. Os quais podem ser agrupados 2 a 2 para avaliação destas variáveis.
- O ensaio 05 foi feito para testar o processo numa escala maior e com pressões maiores.
- Os ensaios 06 e 09 foram feitos usando-se injeção de argônio na câmara do forno para testar o efeito de uma maior pressão, da ordem das utilizadas em desgaseificadores à vácuo em Siderurgia (100 Pa).

- O ensaio 07 foi feito para testar a agitação com um sopro de argônio superficial e que resultou também numa pressão na câmara de 250Pa
- Os ensaios 07, 08 e 10 foram feitos para testar agitações diferentes sendo o 07 por sopro de argônio na superfície do banho gerando uma pressão de 250 Pa, o 08 com agitação magnética do campo indutivo acoplado preferencialmente no silício líquido e não no cadinho e o 10 com bolhas de argônio injetadas no banho.
- Nos ensaios em que não se especificou uma injeção de argônio a pressão foi mantida entre 0,5 e 0,05Pa.

3.2 Material de partida

O silício utilizado nos ensaios de remoção de Fósforo foi um silício grau metalúrgico proveniente de um produtor brasileiro, o qual foi britado em moinho de anéis Kawasaki-Kobi até a granulometria de +10 -1 mm, quarteado e separado em lotes de 500g. A maioria dos experimentos foi conduzido com um silício com teor inicial de fósforo de 40 ppm, apenas em três outros experimentos empregou-se um silício com maior teor de P inicial, ou seja, 60 ppm.

Para que o parâmetro Área/Volume fosse alterado, foram feitos ensaios com 500g e 1500g de silício fundido, triplicando-se assim o volume sem alteração da área, pois o cadinho de grafita empregado na maioria dos ensaios tinha as mesmas dimensões pré-definidas e, portanto, as relações A/V calculadas para estas duas massas foram de, respectivamente, $0,45\text{cm}^{-1}$ e $0,15\text{cm}^{-1}$. Em alguns ensaios utilizou-se cadinhos de carvão de silício comerciais que por serem adquiridos no mercado tinham dimensões distintas dos cadinhos de grafita. Neste caso, para se procurar manter a mesma relação A/V ($0,15\text{cm}^{-1}$) que a empregada em uma das séries de experimentos, foi necessário empregar uma massa de 685g de silício.

3.3 Aparato Experimental

Cadinhos com as seguintes características foram utilizados nos ensaios:

- Grafita: Cadinho cilíndrico de grafita de alta densidade com 185mm de altura, 105mm de diâmetro interno e 115mm de diâmetro externo, usado para ser aquecido por indução e assim transferir o calor para o silício sólido ou líquido.

- Carbetto de silício ligado a carbono: Cadinho cilíndrico de carbetto de silício ligado a carbono com 135mm de altura, 80mm de diâmetro interno e 110mm de diâmetro externo, usado para conter silício líquido nos testes onde a corrente indutiva deveria ser concentrar-se no silício líquido (alterando assim a agitação).

Um cadinho de alumina externo ao cadinho de fusão (grafita ou carbetto de silício) foi usado como apoio e para isolar termicamente a grafita da bobina do forno. A montagem dos cadinhos é feita de acordo com o esquema representado na Figura 5 (sem escala) a seguir. Onde vermelho representa o cadinho de alumina e preto o cadinho de grafita ou carbetto de silício.

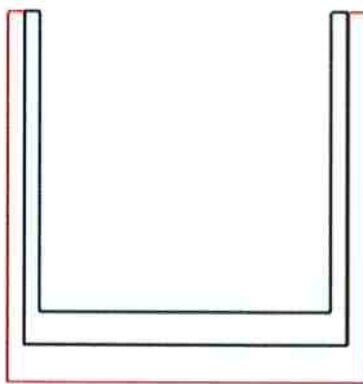


Figura 5: Esquema de montagem dos cadinhos.

Pastilhas de nitreto de silício compactado foram utilizadas para diminuir o contato entre a grafita e a alumina, impedindo assim reações de redução indesejadas em alta temperatura, as quais poderiam gerar gás dificultando a manutenção das baixas pressões.

Para aquecer e fundir o silício foi utilizado um forno de indução a vácuo da empresa Daido Steel Co LTDA trifásico com 220 V e 15 kVA com sistema de vácuo constituído por uma bomba mecânica, uma bomba do tipo Roots e uma difusora.

A Figura 6 a seguir mostra a bobina onde se encaixa um cadinho de alumina (suporte) e dentro do cadinho de alumina, o cadinho de grafita (onde se acopla a indução), além das garras e capsulas quartzo usadas para o travamento do cadinho na operação de vazamento.

A Figura 7 mostra em vermelho os anéis onde se apóiam os amostradores presos a um eixo que pode ser controlado de fora do forno, e a plataforma em azul onde se apóia o molde de zirconita. Para a amostragem ser feita, o cadinho é basculado e aproximadamente 50g de Si é coletada no amostrador.



Figura 6: Bobina usada para fundir e manter o aquecimento do silício (vermelho) e sua alavanca para basculamento.



Figura 7: Suporte para amostradores (vermelho) e casca de zirconita (azul).

Para registrar a temperatura foi usado um pirômetro ótico de 2 cores Mikron M90-R2, com escala de 900°C a 3000°C, calibrado previamente através de ensaios realizados com termopar do tipo B imerso em silício fundido.

Os amostradores utilizados em todas as corridas, com exceção da corrida 05 foram moldes de zirconita confeccionados por técnica de cera perdida. As amostras consideradas finais, ou seja, com 180 minutos de tratamento sob vácuo foram retiradas diretamente do lingote obtido após vazamento final do silício em molde de zirconita

3.4 Procedimento experimental

Para realização dos ensaios de tratamento a vácuo, os seguinte procedimento era realizado:

- Descontaminação do forno.
- Posicionamento dos amostradores, alimentador, cadinho com silício, lança de injeção de argônio, silício no alimentador (caso necessário) e quaisquer outros elementos utilizados na corrida.
- Pré-vácuo e pré-aquecimento para calcinação e eliminação de umidade.
- Evacuação da câmara até pressão de ensaio (em torno de 0,5Pa).
- Aquecimento respeitando os limites de corrente e voltagem do forno.
- Desligamento do sistema de vácuo e injeção de argônio até uma pressão próxima a 1000Pa pouco antes ou pouco depois de iniciar a fusão (pois a evacuação só do argônio depois é rápida e assim o tratamento a vácuo não se inicia durante a regulação da temperatura).
- Adição de cargas e fusão das mesmas para corridas com mais de 500g de silício.
- Controle da temperatura até a desejada para o ensaio através do pirômetro ótico e potenciômetro do forno.
- Religamento o sistema de vácuo e os sistemas de injeção de gás caso estejam programados.
- Incio da contagem do tempo assim que a pressão atinge a definida para o ensaio (a pressão de ensaio é atingida em poucos minutos após religado o sistema de vácuo).

A Figura 8 e a Figura 9 a seguir mostram a montagem já com o silício fundido vista por cima e pela lateral respectivamente.

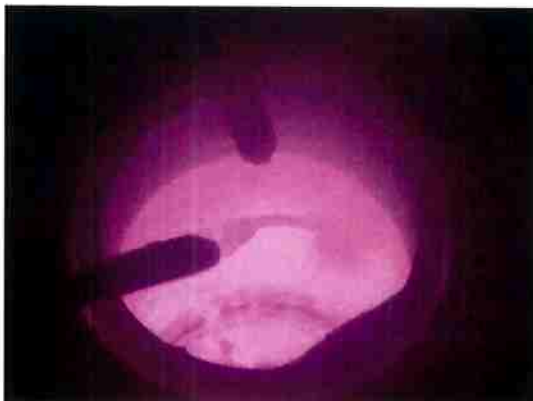


Figura 8: Vista superior do banho de 500g Si fundido a 1750°C



Figura 9: Vista lateral do banho de 500g Si fundido a 1750°C

As amostragens são feitas em 30 e 90 minutos após o início do tratamento basculando o cadinho e vazando silício nos amostradores, após 180 minutos o silício é vazado no molde de zirconita e desse vazamento é retirada a amostra final.

Nas amostragens é importante não retirar muito silício do banho (em cada amostra são coletadas cerca de 50g por amostragem, 100g no total), para que não haja alterações muito significativas na relação a/v como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Relações a/v para cadinho de 105mm nas condições de ensaio

Massa	A/v		
	inicial	-1 amostra (-50g)	-2 amostras (-100g)
1500g	0,148	0,153	0,159
500g	0,445	0,494	0,556

Na corrida 09 foi usado um amostrador de grafita o qual foi inserido com 15 minutos de ensaio na câmara principal por meio de uma lança que penetra no forno por uma antecâmara evacuada para que a amostra seja coletada. Este amostrador está sendo desenvolvido para ser usado em futuros trabalhos para a obtenção de um maior número de amostras.

Ao final dos ensaios a bobina de fusão e as bombas de vácuo são desligadas. Para abrir o forno esperam-se no mínimo 4 horas para que as temperaturas caiam o suficiente para não haver oxidação pela entrada de ar no forno. Após esse período uma válvula é aberta e deixa-se o ar entrar para normalizar a pressão do forno. Abre-se o forno retiram-se os amostradores e o molde, tomando cuidado para não contaminá-las. A Figura 10 a seguir mostra as amostras ainda dentro das cascas. As cascas de zirconita são removidas e as amostras são embaladas em sacos plásticos e quebradas na prensa.



Figura 10: Amostras do ensaio de 500g Si tratado sob vácuo a 1750°C

As amostras são quebradas para remoção das cascas, moídas, embaladas, identificadas e enviadas para análise química no laboratório de análises do IPT.

Alguns ensaios foram repetidos para avaliar a reprodutibilidade.

3.5 Análise das amostras

No laboratório de análises químicas do LMMC as amostras são analisadas em triplicata através de um espectrômetro de emissão atômica segundo seu teor de fósforo com limite de detecção de 3ppm em massa, tomando os cuidados necessários para que as amostras não sejam contaminadas. Em alguns ensaios foram feitas confirmações das análises químicas através de re-análise de uma mesma amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 5 estão os resultados das análises químicas dos ensaios (teor de P) em função do tempo de tratamento para os diversos ensaios realizados. Nesta tabela verifica-se que alguns ensaios foram realizados em duplicata para avaliar reprodutibilidade (identificação com sub-item b).

Tabela 5: : Resultados experimentais mostrando a variação do teor de P (ppm) em função do tempo e tratamento (min).

	Teor de P em ppm							
Corrida	inicial		30 minutos		90 minutos		180 minutos	
01 a	40		18		3		3	
01 b	40		9		3		3	
02	40		10		3		3	
03 a	40		28		18		16	
03 b	40		24		16		10	
04	40		13		15		8	
05	inicial	30 min	60 min	120 min	180 min	240min	270 min	
	60	60	55	67	60	62	58	
06	60		47,3		47		39	
07	60		55		48		31	
08	Não foi possível obter resultados							
09	inicial	15 min	30 min		60 min		90 min	
	40	23	26		32		27	
10	Não foi possível obter resultados							

Observa-se que o limite de detecção para análise do fósforo (3 ppm) foi atingido em diversos ensaios. Para avaliar a reprodutibilidade dos ensaios ou mesmo confiabilidade das análises, sempre que possível, foram feitos ensaios de confirmação ou foram reenviadas amostras para uma segunda análise. A seguir, serão discutidas as variáveis observadas no trabalho.

4.1 Efeito da Temperatura

Para investigar o efeito da temperatura, foram feitos ensaios a 1650°C e a 1750°C com 500g e 1500g de silício.

A Figura 11 e a Figura 12 a seguir mostram os resultados experimentais.

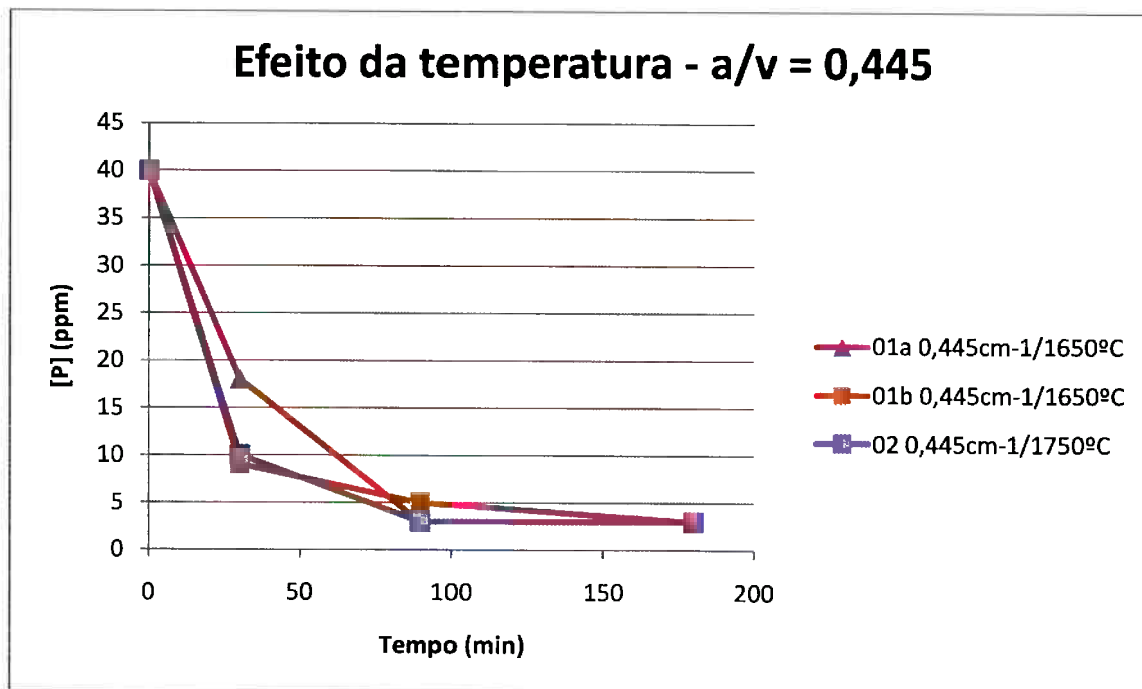


Figura 11: Efeito da temperatura para $a/v = 0,445$

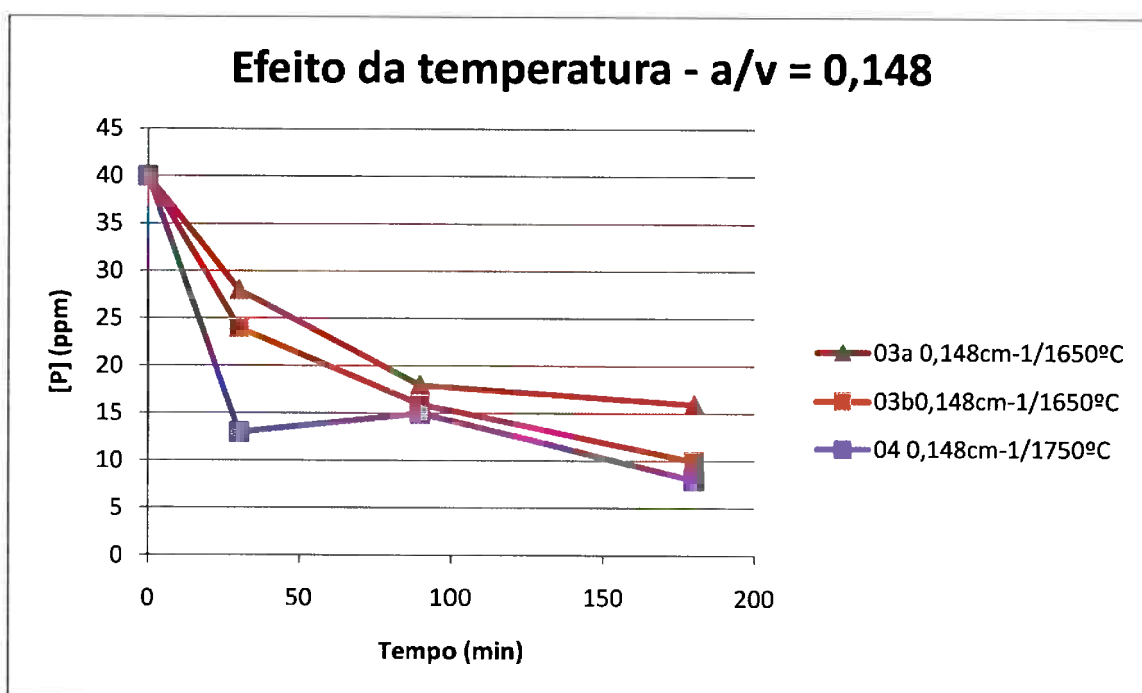


Figura 12: Efeito da temperatura para $a/v = 0,148$

Observa-se que há uma tendência de obtenção de melhores resultados em mais altas temperaturas para os ensaios realizados com menor a/v, porém o mesmo comportamento não é claro quando se comparam os experimentos realizados em maior a/v. Experimentos adicionais devem ser realizados para avaliar mais claramente o efeito da temperatura nestas condições.

4.2 Efeito da relação área/volume

Para investigar o efeito da relação a/v foram feitos ensaios a 1650°C e a 1750°C com a/v= 0,445 e 0,148 que correspondem a massas de 500g e 1500g de silício respectivamente.

A Figura 13 e Figura 14 a seguir mostram em duas temperaturas diferentes o efeito da alteração da relação área/volume do banho.

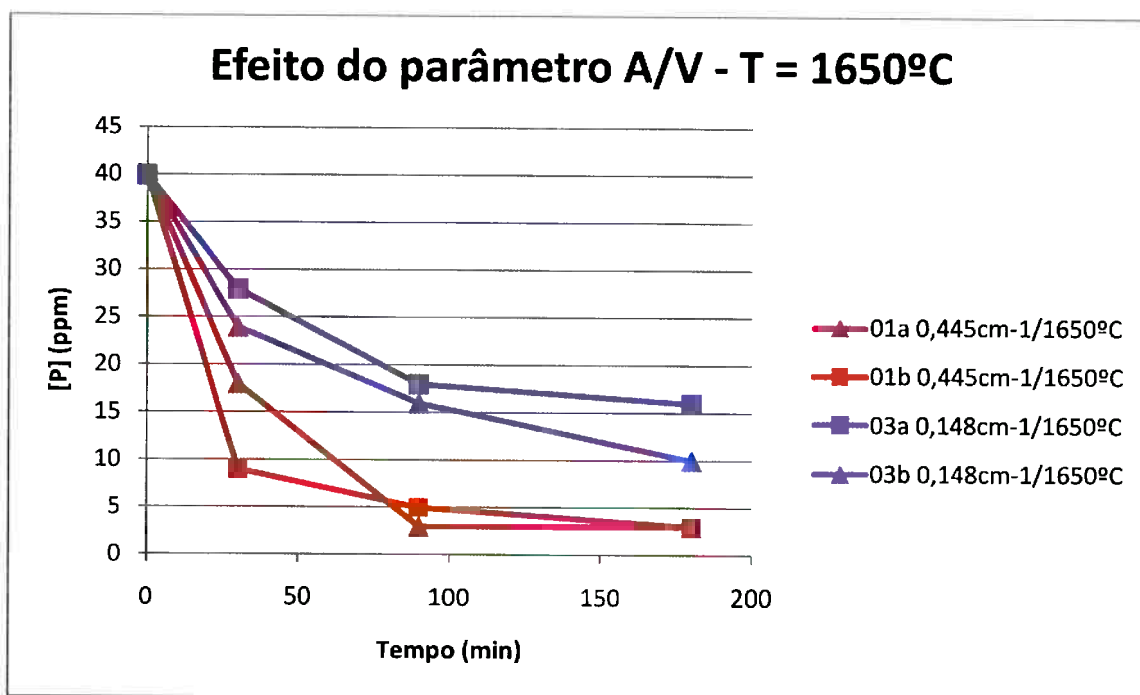


Figura 13: Efeito do parâmetro a/v para T=1650°C

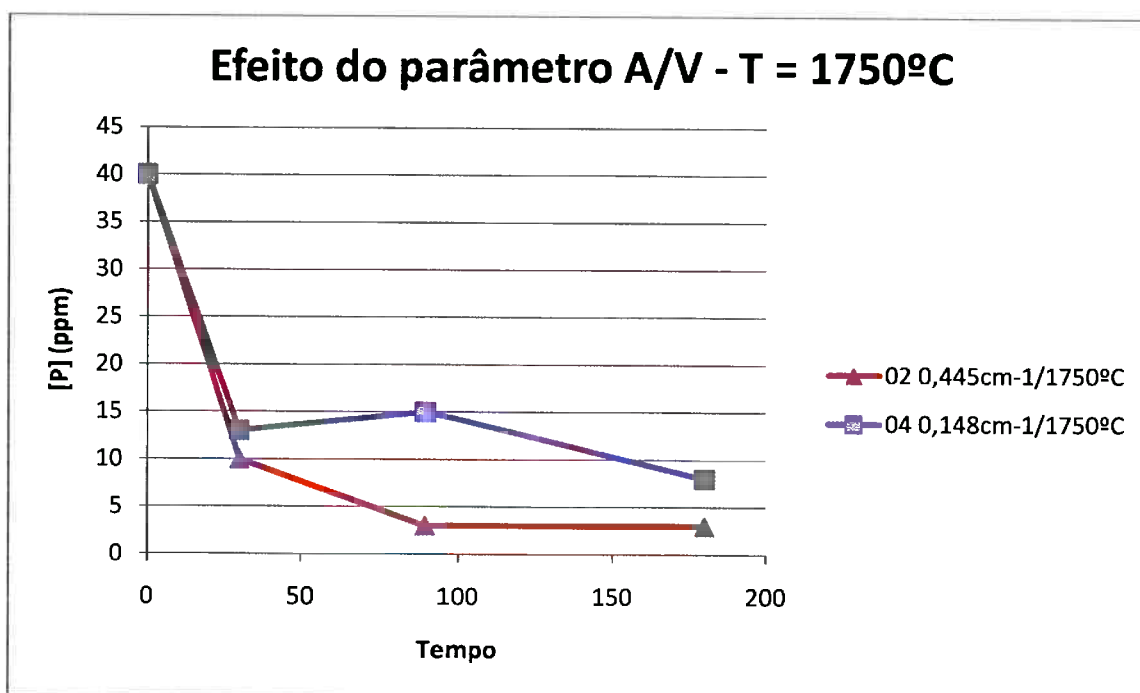


Figura 14: Efeito do parâmetro a/v para T=1750°C

Observa-se um aumento da velocidade de remoção de fósforo com o aumento do parâmetro a/v

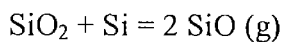
4.3 Efeito da agitação

Para investigar o efeito da agitação, foram feitos ensaios com mesma relação área/volume e temperatura, alterando a agitação do banho através da indução acoplada preferencialmente no cadinho de grafita ou com a indução acoplada diretamente no líquido, através do emprego de um cadinho de carbetto de silício comercial. Outra tentativa de aumentar a agitação do banho ocorreu pó meio de tentativa de promover sopro de argônio ou borbulhamento de argônio. Estes ensaios foram identificados como 07, 08 e 10.

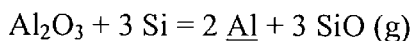
A corrida com cadinho de carbetto de silício apresentou problemas, pois em sua composição encontram-se óxidos que reagem com silício sob vácuo (Al_2O_3 e SiO_2) gerando gases que impossibilitam a queda de pressão, já que ocorreram excessivas projeções de metal para fora do cadinho impedindo o andamento da corrida.

As possíveis reações entre a argila presente na composição do cadinho e o silício podem ser representadas da Reação 2 a Reação 5 à seguir:

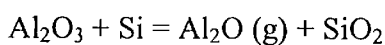
Reação 2: Geração de SiO a partir de SiO₂



Reação 3: Geração de SiO a partir de Al₂O₃



Reação 4: Geração de Al₂O a partir de Al₂O₃



Reação 5: Geração de Al₂O₂ a partir de Al₂O₃



Um comportamento similar foi observado na corrida com agitação por injeção de argônio (produzindo borbulhamento), na qual, mesmo usando uma válvula micrométrica para regular a vazão, apresentou problemas de excesso de projeções de líquido para fora do cadinho impedindo a realização da corrida.

No entanto, foi possível conduzir o experimento com injeção de argônio sobre a superfície do banho, causando alguma agitação. Porém, nesta condição as pressões obtidas foram bem superiores as obtidas nos demais ensaios. O resultado das corridas 03 a, 03b e 07 (com injeção superficial de argônio) estão na Figura 15 a seguir:

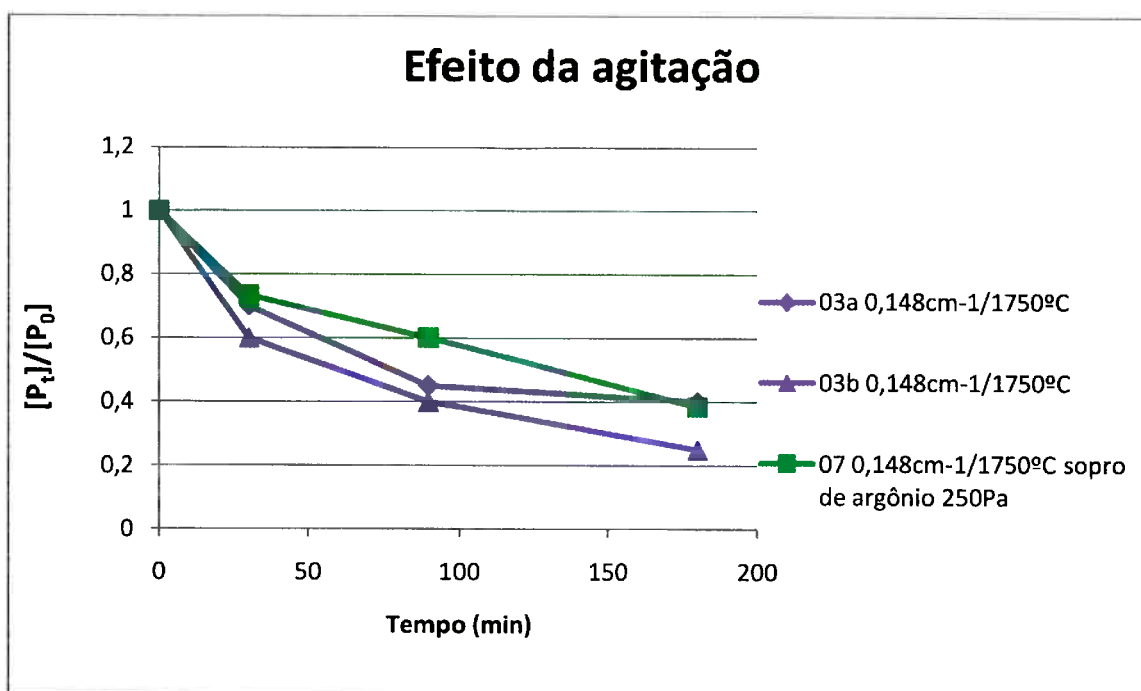


Figura 15: Efeito da agitação por sopro de gás

Observa-se que na corrida 07 com a agitação superficial não houve melhoria na remoção de P, isso pode ser explicado pelo aumento de pressão em relação às corridas 03 a e 03 b (de 0,5 Pa para 250 Pa). Porém, mesmo com este aumento de pressão, não houve diferença em relação aos demais ensaios, quando se compara a fração de fósforo removida.

4.4 Efeito da Pressão

Para investigar o efeito da pressão, foram feitos ensaios com a mesma relação área/volume, mesmo cadinho e temperatura, alterando a pressão (não usando a bomba difusora) da câmara do forno e injetando gás inerte de forma controlada até atingir a pressão desejada (corridas 01 e 06, 04 e 09) os resultados podem ser vistos na Figura 16 e na Figura 17.

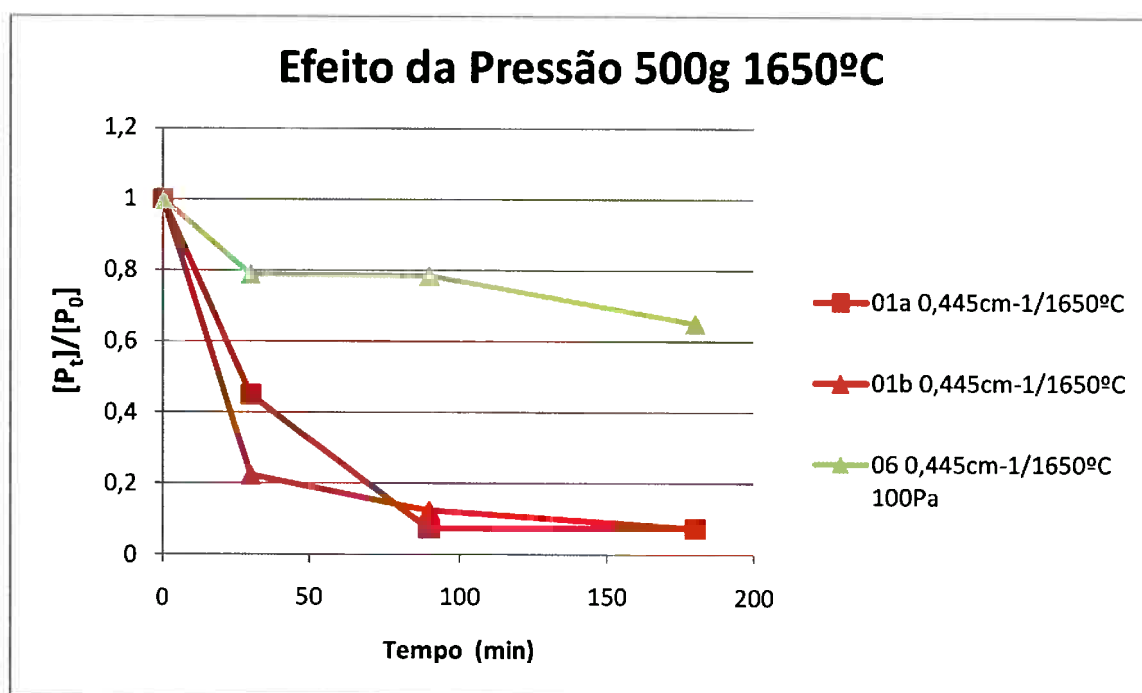


Figura 16: Efeito da pressão 500g 1650°C

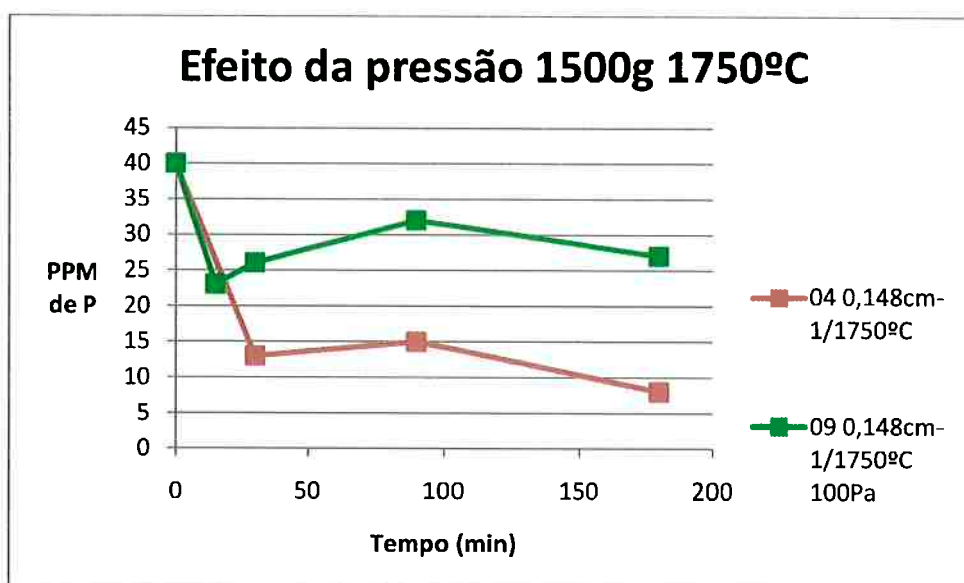


Figura 17: Efeito da pressão 1500g 1750°C

Observa-se uma queda acentuada na eficiência da remoção de P com o aumento da pressão, o aumento do teor de P logo após a primeira amostra nas corridas de $0,148\text{cm}^{-1}$ e 1750°C será analisado em estudos posteriores.

Ao se comparar as duas corridas com pressão maior, nota-se que a remoção em relação ao teor inicial se aproxima nas duas corridas como mostrada na Figura 18 a seguir, isso pode ter ocorrido pelo fato da menor massa compensar a maior temperatura, porém mais estudos devem ser feitos nesse nível de pressão para testar a viabilidade desse processo em fornos industriais a vácuo.

De qualquer forma, comparando estes resultados com os resultados apresentados no item anterior, verifica-se que, aparentemente, a agitação promovida pela injeção de gás na superfície do banho parece compensar o aumento da pressão, já que no presente item observou-se resultados muito piores que os observados com mais alta pressão, mas com agitação promovida por injeção na superfície.

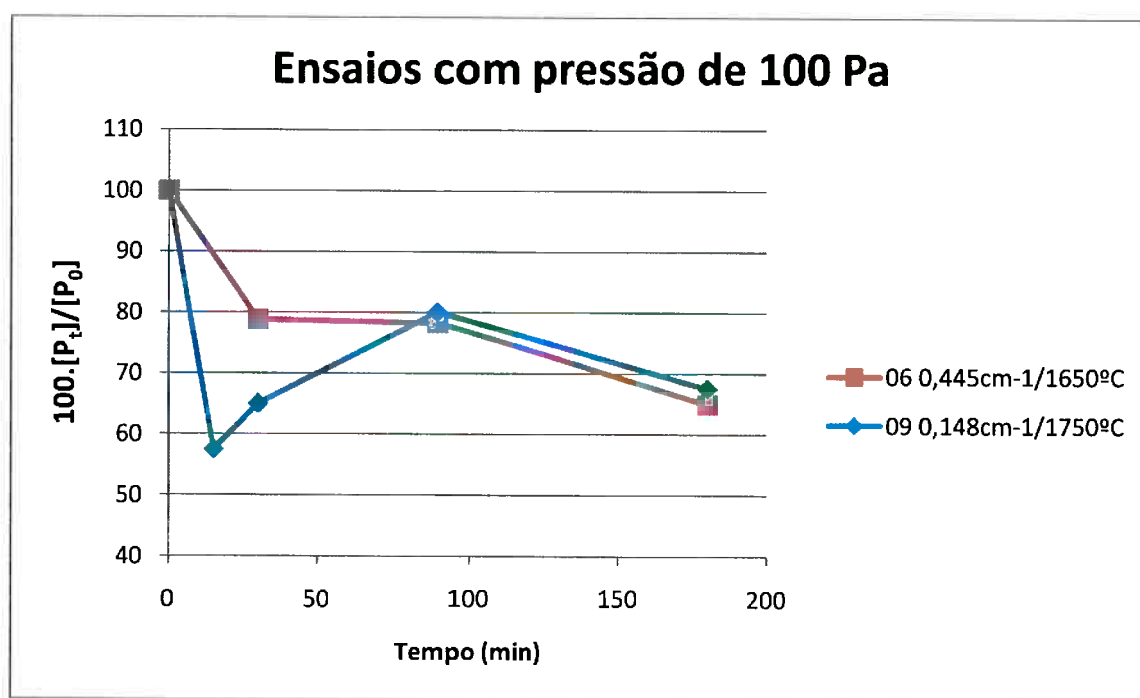


Figura 18: Comparação das corridas com pressão de 100 Pa

4.5 Efeito do aumento de escala

Para investigar se a remoção de fósforo seria satisfatória em maior escala, foram feitos testes em um forno de indução a vácuo com capacidade para 10kg de silício fundido (corrida 05). No entanto, o forno usado não possuía uma vedação eficiente e o ensaio foi feito em pressões muito acima das pressões dos demais ensaios realizados no presente trabalho. Este fato resultou em nenhuma remoção de fósforo, tal como mostrado na Figura 19 a seguir

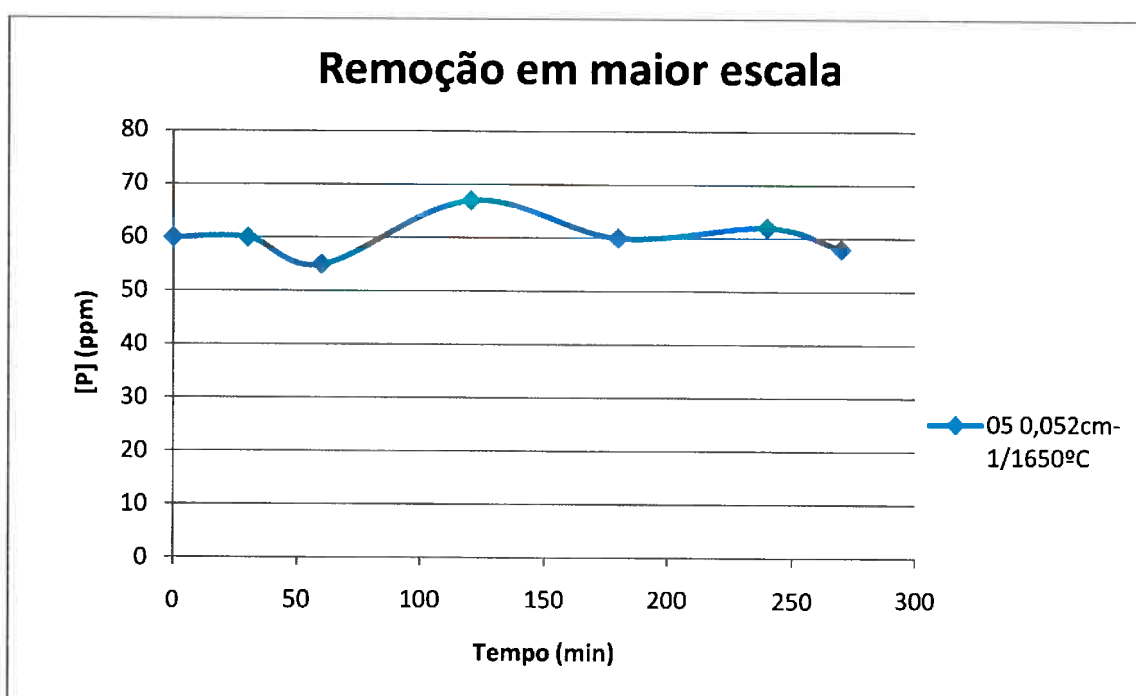


Figura 19: Ensaio com 10kg

Neste ensaio a pressão atingida na câmara foi da ordem de 9600 Pa. A vedação e o sistema de vácuo do forno usado estão sendo reparados para realização de novos ensaios.

4.6 Comparação dos resultados experimentais com o modelo cinético

Para cada ensaio, foram também calculadas curvas teóricas baseadas na eq.(14). Os resultados serão apresentados nas Figura 20 a Figura 23 a seguir:

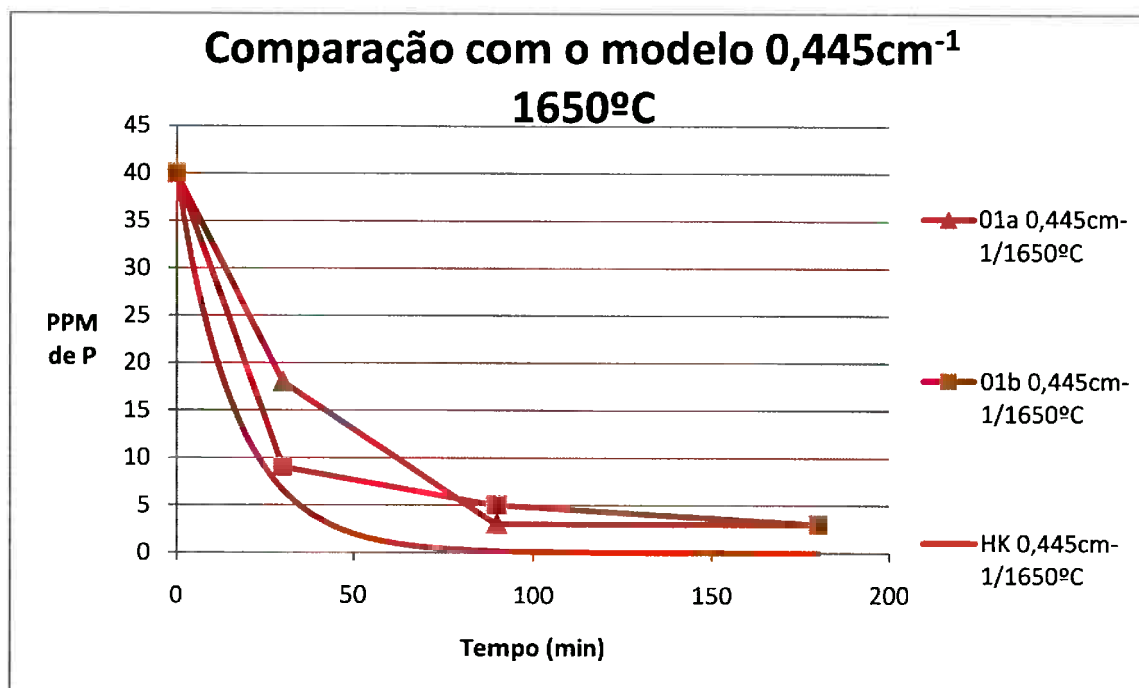


Figura 20: Comparação com o modelo $0,445\text{cm}^{-1}/1650^{\circ}\text{C}$

Nos ensaios com $T=1650^{\circ}$ e $a/v=0,445\text{cm}^{-1}$ os resultados experimentais apresentaram resultados bem próximos ao modelo, indicando um provável controle por evaporação na interface líquido/gás. Neste caso é importante lembrar que o limite de detecção de P é 3 ppm, desta forma a comparação com o modelo é prejudicada para longos tempos de tratamento..

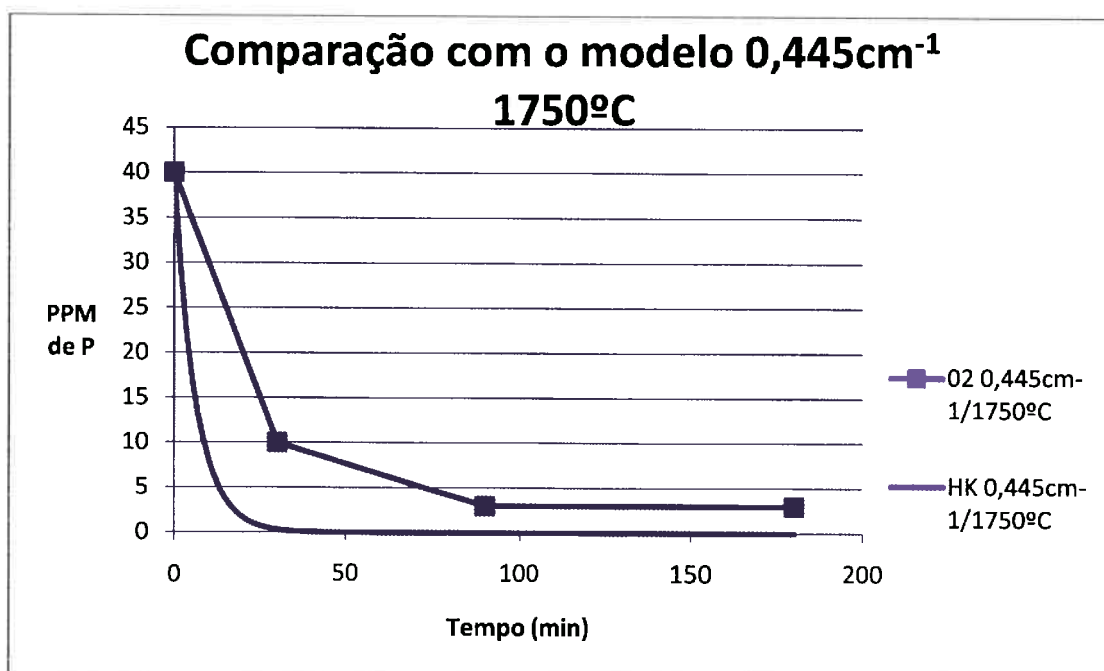


Figura 21: Comparação com o modelo $0,445\text{cm}^{-1}/1750^{\circ}\text{C}$

No ensaio com $T=1750^{\circ}$ e $a/v=0,445\text{cm}^{-1}$ Os resultados ficaram piores que o modelo, mostrando que algum outro mecanismo pode estar atuando.

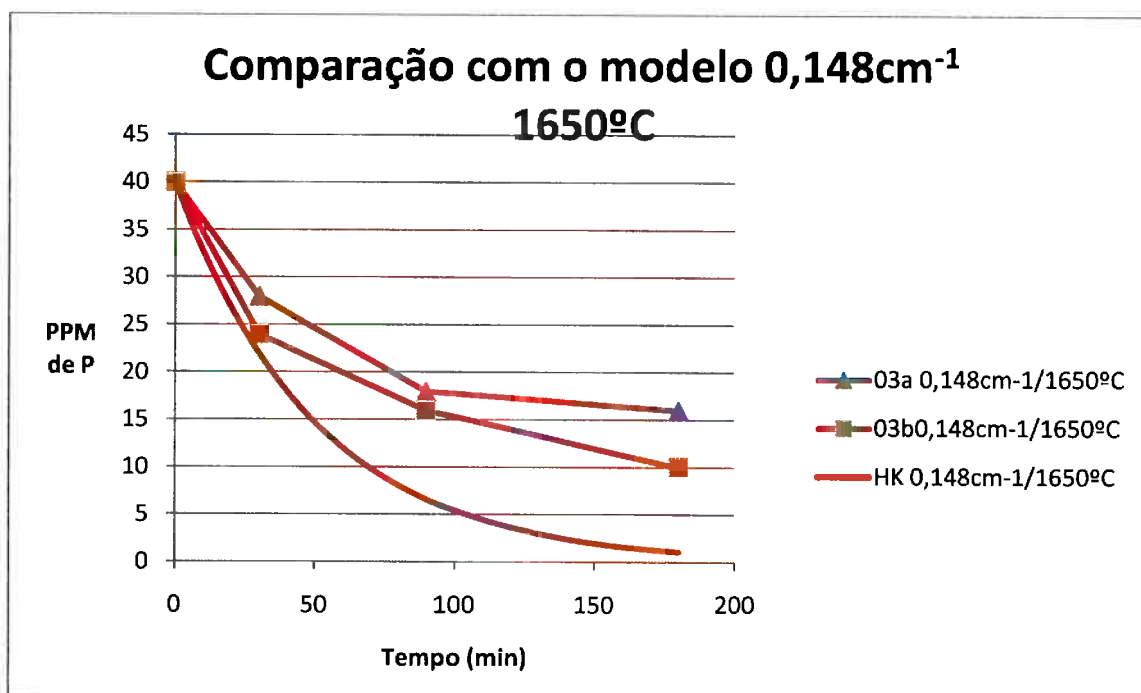


Figura 22: Comparação com o modelo $0,148\text{cm}^{-1}/1650^{\circ}\text{C}$

Nos ensaios com $T=1650^{\circ}$ e $a/v=0,148\text{cm}^{-1}$ a aderência com o modelo cinético é melhor que no caso anterior mas menos significativa que no caso apresentado na Figura 20. Na amostra de 30 minutos a aderência ao modelo é boa, depois as amostras se distanciam evidenciando uma provável mudança no mecanismo predominante de remoção de P.

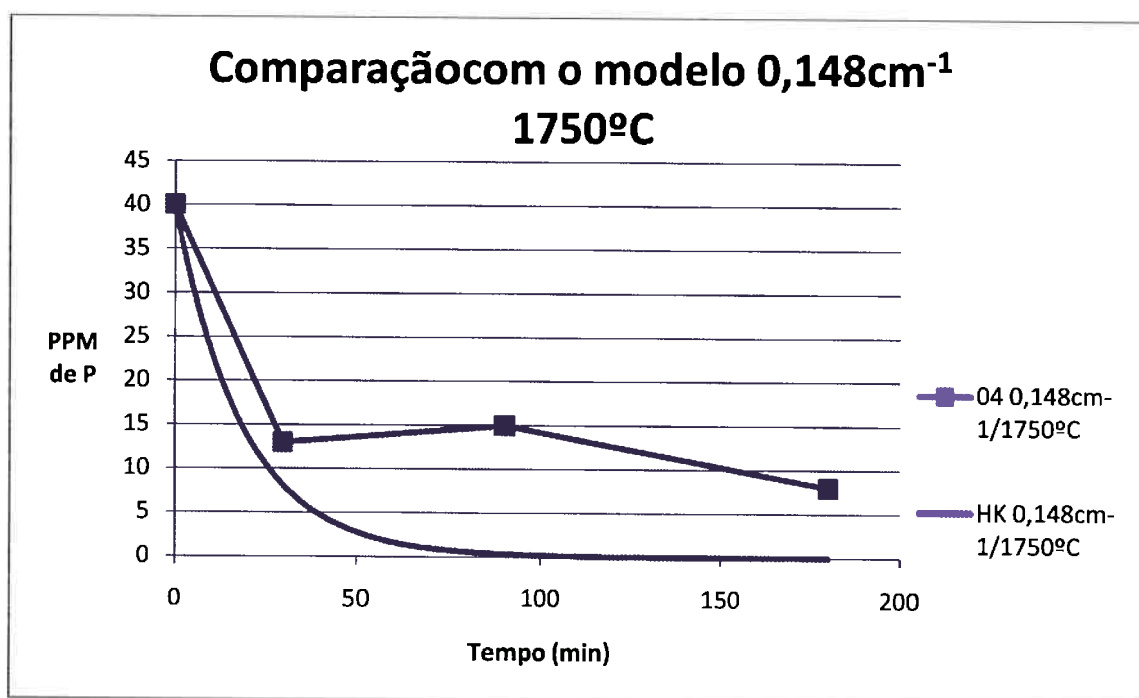


Figura 23: Comparação com o modelo $0,148\text{cm}^{-1}/1750^{\circ}\text{C}$

No ensaio com $T=1750^{\circ}$ e $a/v=0,148\text{cm}^{-1}$ apenas a amostra de 30 minutos gerou resultado como esperado no modelo, o subto aumento no teor de P pode ser em rasão de alguma contaminação, de qualquer forma mais ensaios devem ser feitos nessas condições com maiores cuidados na preparação das amostras para investigar esse efeito.

Nos ensaios com pressões maiores, os pontos experimentais não aderem ao modelo pois provavelmente o mecanismo de remoção de fósforo já não é predominantemente o de evaporação na superfície.

4.7 Outros elementos voláteis

Além do fósforo, foram analisados em algumas corridas os elementos Manganês, Cálcio, Magnésio, Zinco, Cobre e Alumínio para conhecer o efeito do vácuo em seus teores, os resultados estão apresentados da Figura 24 até a Figura 30. Estes elementos, conforme mostrado anteriormente, têm tendência a evaporação preferencial e relação ao silício, já que os coeficientes de volatilidade relativa são superiores a 1 para estas impurezas, ou suspeita-se que possam ter esse comportamento (faltam dados termodinâmicos para os cálculos).

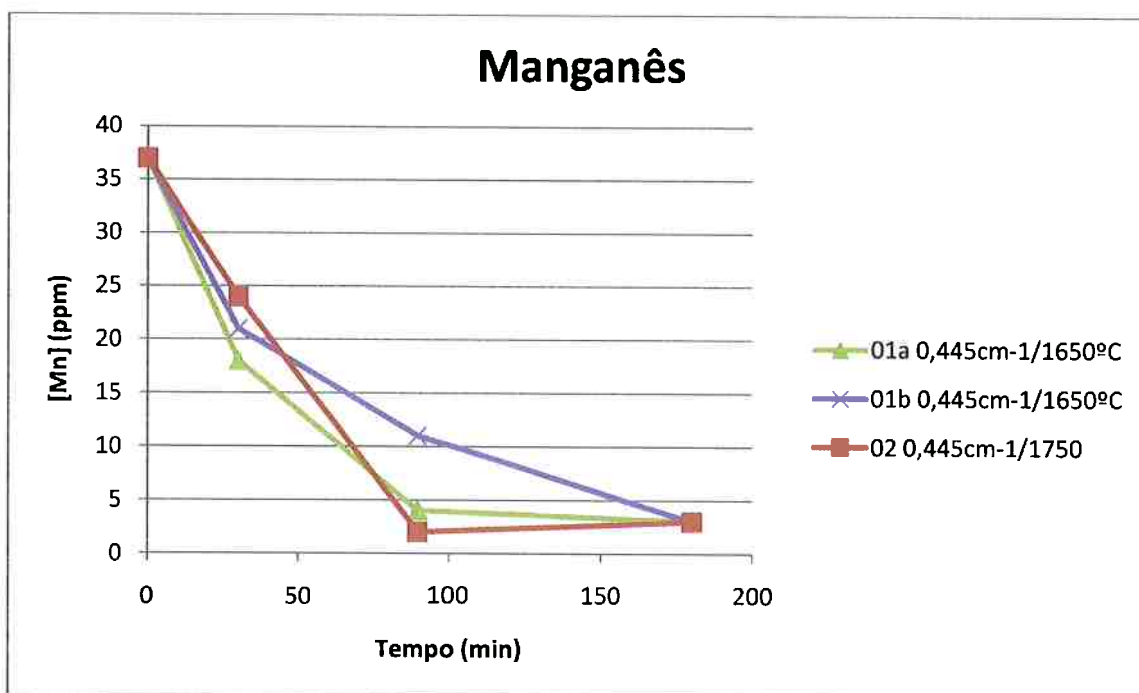


Figura 24: Análises de Manganês para corridas com $a/v=0,445\text{cm}^{-1}$

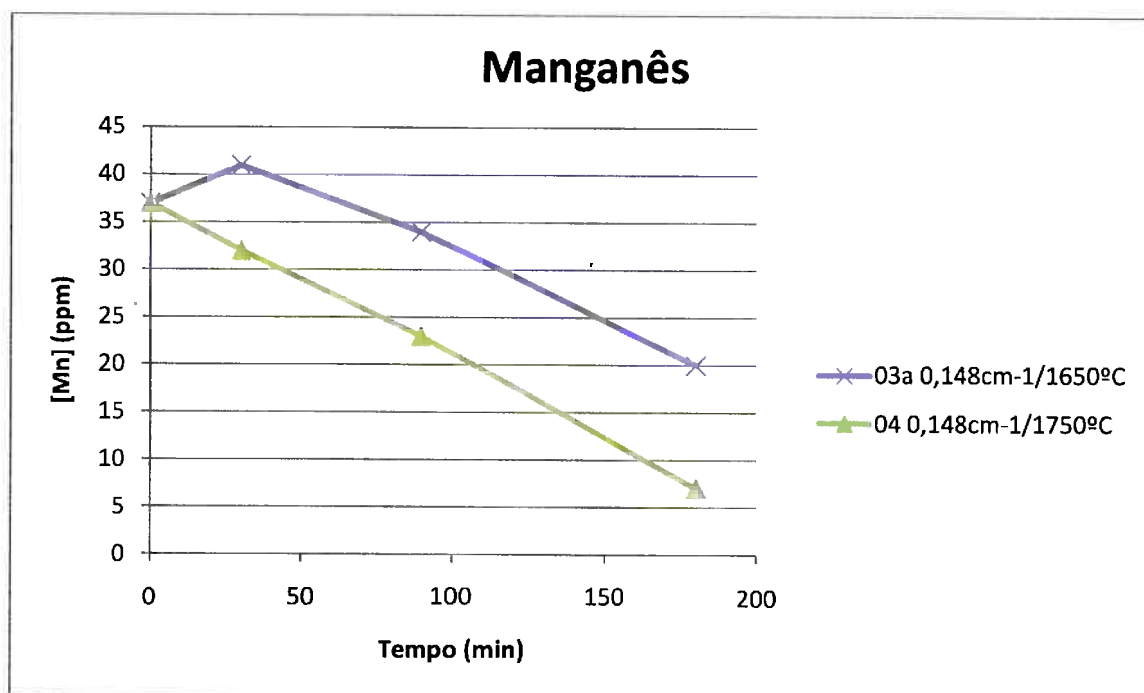


Figura 25: Análises de Manganês para corridas com $a/v=0,148\text{cm}^{-1}$

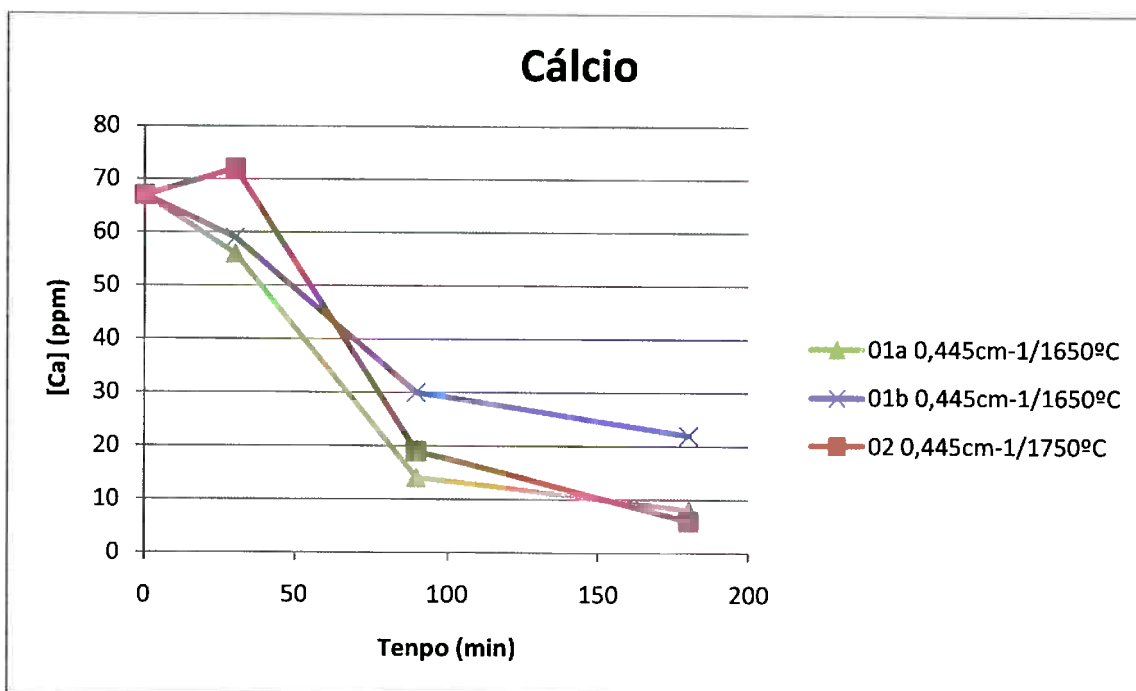


Figura 26: Análises de Cálcio para corridas com $a/v=0,445\text{cm-1}$

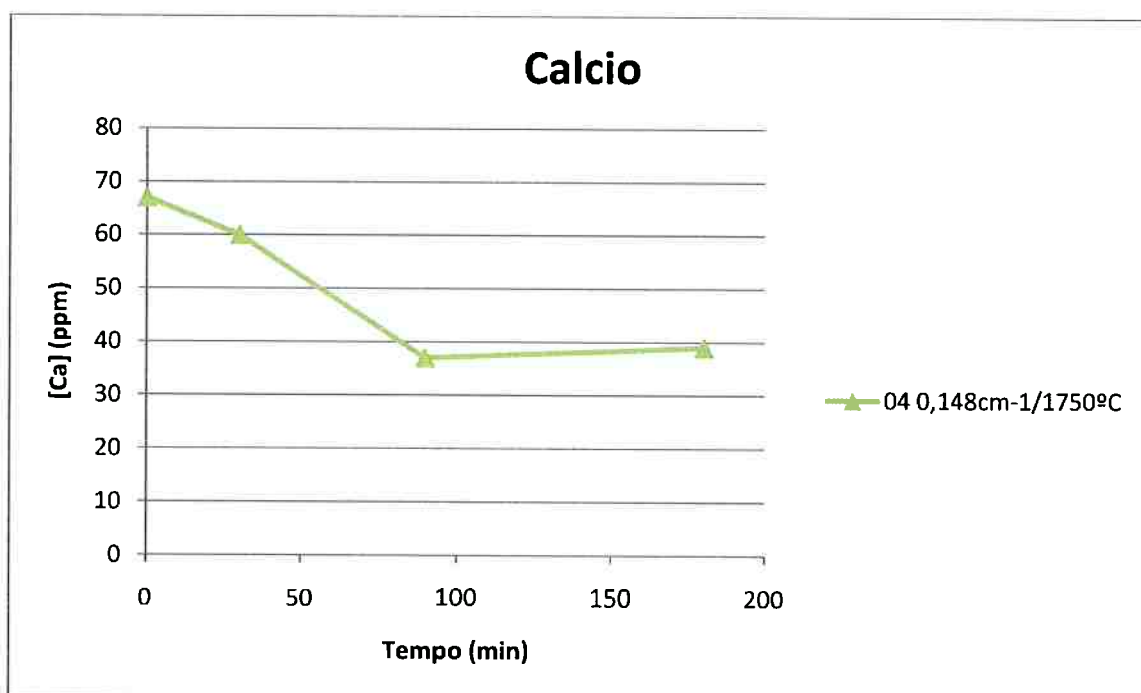


Figura 27: Análises de Cálcio para corridas com $a/v=0,148\text{cm-1}$

O manganês e o cálcio se comportaram como o fósforo, no qual a eficiência da remoção aumenta com o aumento do parâmetro a/v e da temperatura.

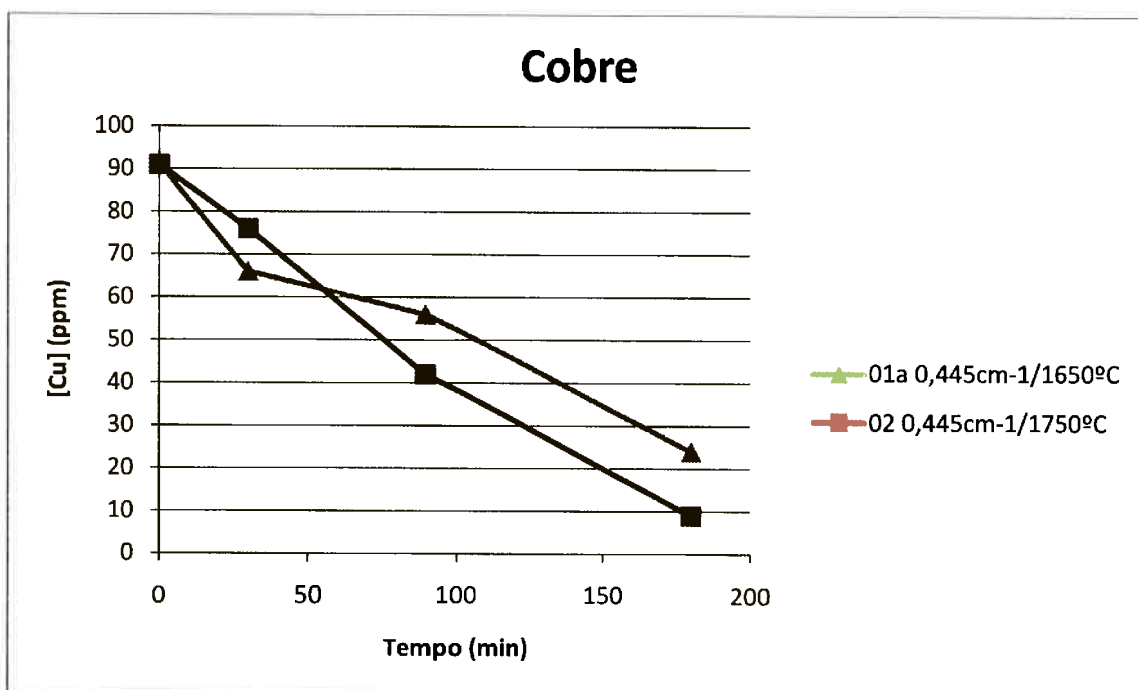


Figura 28: Análises de Cobre para corridas com $a/v=0,445\text{cm-1}$

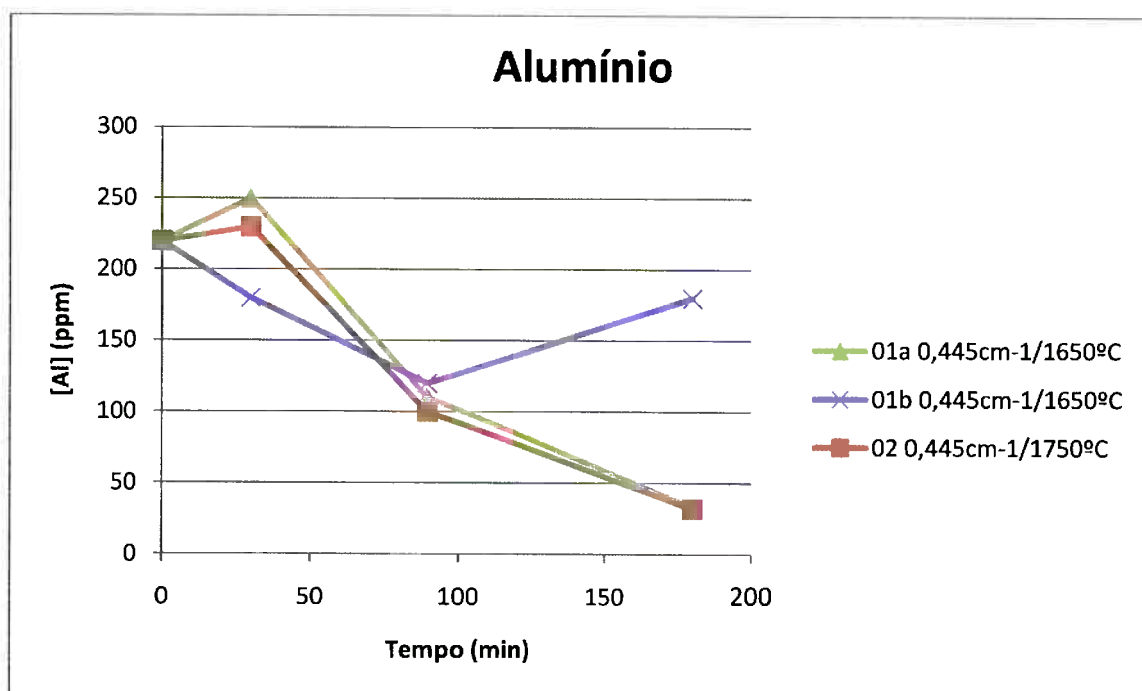


Figura 29: Análises de Alumínio para corridas com $a/v=0,445\text{cm-1}$

Observa-se que no cobre e no alumínio a tendência do processo ser mais eficiente com aumento da temperatura e do parâmetro a/v se repete.

O magnésio e o zinco já apresentam concentrações muito próximas ao limite de detecção (teor inicial de 4ppm e 2ppm respectivamente) e provavelmente apresentam grandes erros analíticos o que impede uma análise experimental significativa, porém como foi utilizada uma matéria prima diferente no ensaio 06, com $a/v=0,445\text{cm}^{-1}$ $T=1650^{\circ}\text{C}$ e 100Pa de pressão na câmara foi possível detectar a remoção desses elementos, o resultado está na Figura 30.

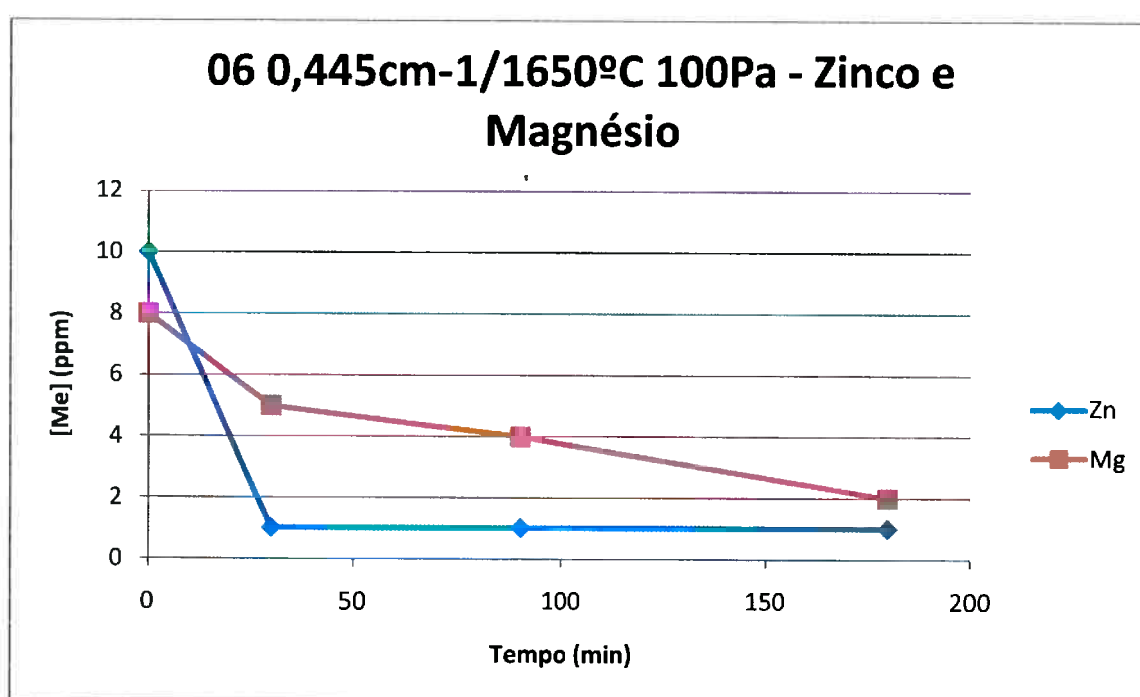


Figura 30: Elementos voláteis Zn, Mg e Cu da corrida 06 com $a/c=0,445\text{cm}^{-1}$ $T=1650^{\circ}\text{C}$ e pressão de 100Pa

No ensaio com pressão maior, se observou alguma remoção de magnésio e zinco, os outros elementos não mostraram variação significativa, indicando um efeito importante da pressão na remoção destes elementos.

4.8 Comparação com a literatura

Comparando as corridas nas temperaturas parecidas com a literatura (corridas 01 e 03) com a literatura (Figura 3) expressa na Figura 31 a seguir, conclui-se que as corridas realizadas nesse trabalho obtiveram resultados próximos da literatura em relação ao coeficiente global de transporte.

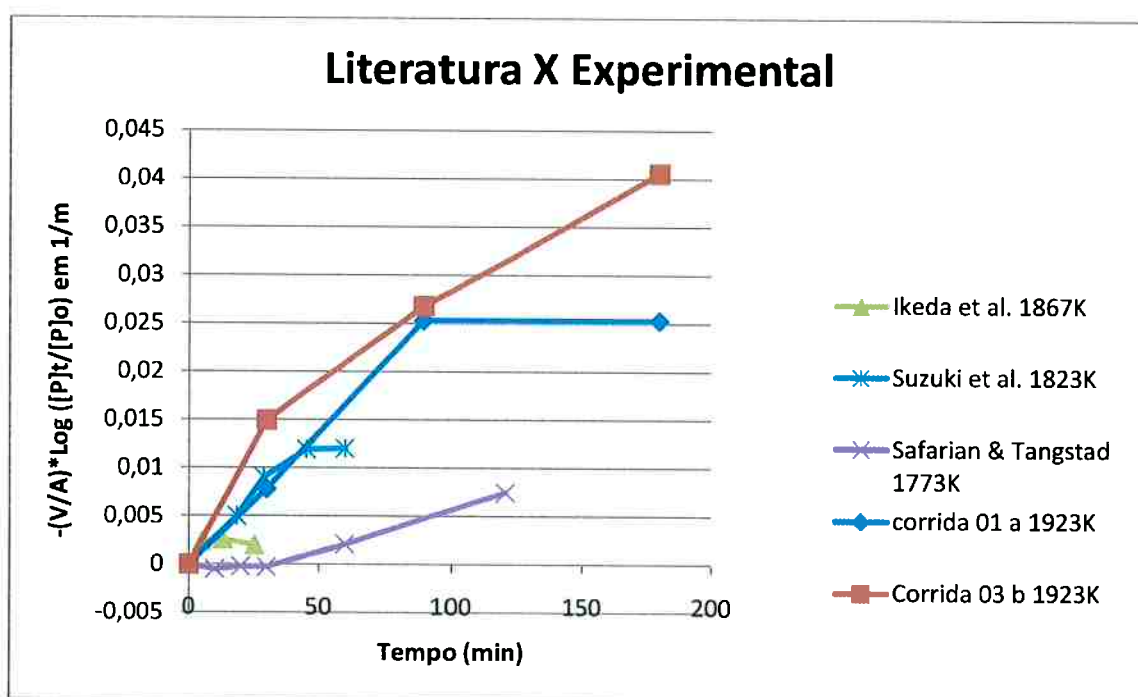


Figura 31: Comparação com a literatura (Ikeda, et al., 1992), (Miki, et al., 1996), (Safarian, et al., 2010)

5 CONCLUSÕES

Nas variáveis estudadas, concluiu-se que o processo é mais eficiente ao se aumentar a temperatura e o parâmetro a/v . Porém ao se aumentar a temperatura e ao caminhar para teores mais baixos de P, o processo tende a fugir dos modelos propostos de controle por evaporação na interface.

Não se pode usar cadinhos que contenham óxidos de Si e Al em sua composição para que se evitem projeções de Si líquido.

Necessitam-se de mais dados para afirmar se o controle do processo passa a ser pelo transporte no líquido em maiores velocidades de evaporação e menores teores de P.

O aumento da agitação superficial aparentemente compensou a pressão elevada.

O aumento de pressão gera queda na eficiência da remoção de fósforo e mais estudos são necessários para concluir se aumentando o tempo de tratamento o teor de P chegue a níveis aceitáveis para células solares.

O efeito ao se aumentar a escala não pode ser medido dada a pressão usada no ensaio.

Para a/v altos e temperaturas baixas o controle aparentemente é pela evaporação na interface, a alteração desses parâmetros aparentemente muda a etapa lenta da remoção de fósforo.

A aderência a modelo de reação de primeira ordem para evaporação foi satisfatória levando em conta as dificuldades experimentais e analíticas.

Outros elementos também podem ser removidos pelo tratamento a vácuo e tem comportamento semelhante ao fósforo em relação a temperatura e relação a/v , e pressão na ncâmara.

O coeficiente global das melhores corridas estão de acordo com os melhores resultados encontrados na literatura.

Os objetivos de foram concluídos parcialmente devido a dificuldades experimentais com cadinhos contendo óxidos que impossibilitaram ensaios com variação de agitação sem aumnto de pressão na câmara.

6 Referências bibliográficas

Braga Adriana Bueno [et al.] O Perfil de Distribuição de Impurezas em Amostras de Silício Policristalino Purificadas em Forno de Fusão Por Feixe de Elétrons [Conferência]. - Fortaleza : UNICAMP - Departamento de Engenharia de Materiais - laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons, LFFE, 2007.

Ciftja Arjan, Engh Thorvald Abel e Tangstad Merete Refining And Recycling of Silicon: A Review [Relatório]. - Trondheim : Norwegian University Of Science and Technology, 2008.

Filomena Gabriel Zottis [et al.] AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE GETTERING POR FÓSFORO [Conferência] // II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Regional Latino-Americana - ISES. - Florianópolis : [s.n.], 2008.

G.Flamant [et al.] Purification of metallurgical grade silicon by a solar process [Artigo] // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2006. - 14 : Vol. 90. - pp. 2099-2106.

Garandet J. P. New Determinations of Diffusion Coefficients for Various Dopants in Liquid Silicon [Artigo] // International Journal Of thermophysics. - 2007. - 4 : Vol. 28. - pp. 1285-1303.

Geiger G. H. e Poirier G. R. Transport Phenomena in Metallurgy [Livro]. - [s.l.] : Addison-Wesley Publishing Company, 1973. - pp. 572-676.

H. Baba K. Hanazawa, N.Yuge, Y.Sakaguchi, H.Terrashima, F. Maratani Metallurgical Purification for Production of Solar Grade Silicon from Metallurgical Grade Silicon [Conferência] // 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference. - Nice : [s.n.], 1995.

Ikeda Takashi e Maeda Masafumi Purification of Metallurgical Silicon for Solar-Grade Silicon by Electron Beam Melting [Artigo] // ISIJ International. - Tokyo : ISIJ International, 1992. - 5 : Vol. 32. - pp. 635-642.

J. C. S. Pires J. Otubo, A. F. B. Braga, P. R. Mei The Purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting [Artigo] // Journal of Materials Processing Technology. - 2005. - 1 : Vol. 169. - pp. 16-20.

Kelichi Ishtara Hiroyasu Fujiwara, Ryotatsu Otsukawa, Lin Zhang, Hidao Shingu Processo para produção de Silício de Alta Pureza [Patente] : Pli 9510622-7 A. - Brasil, 12 de Janeiro de 1999.

Lebralc Dominic e Biosvert René Process and Apparatus for PutiFying Low-Grade Silicon Material [Patente] : WO 2008/031229 A1. - Internacional, 20 de Março de 2008.

Miki Takahiro, Morita Kazuki e Sano Nobuo Thermodynamics of Phosphorus in Molten Silicon [Artigo] // Metallurgical And Materials Transactions B. - 1996. - 6 : Vol. 27B. - pp. 937-941.

Morita K. e Miki T. Thermodynamics of sola-grade-silicon refining [Artigo] // Intermetallics. - 2003. - 11-12 : Vol. 11. - pp. 1111-1117.

N. Yuge M. Ab, K hanazawa, H baba, N. Nakamura. Y. Kato, Y. Sakaguchi Purification of Metallurgical-Grade Silicon up to Solar Grade [Relatório]. - 2001.

Neto Flávio Beneduce Contribuição ao estudo das Interações Metal/Revestimento em Forno à Indução sob Vácuo [Periódico]. - São Paulo : Dissertação apresentada à EPUSP para obtenção do título de Mestre em Engenharia, 1990.

O. Kubaschewski E. LL. Evans, C.B. Alcock Metalurgical ThermoChemistry [Livro]. - [s.l.] : Pergamon Press Ltd., 1974. - ISBN 0 08 011887.

Ogasawara Yoshihito, Hadi Tabaian Seyed e Maeda Masafumi Rates of Evaporation in a Vacuum in Liquid Ni-Ti Alloys [Artigo] // ISIJ International. - 1998. - Vol. 38.

Ref 4th ed. J Phys Chem NIST-JANAF Thermochemica Itables [Livro]. - [s.l.] : J Phys Chem Ref, 4th ed..

Safarian Jafar e Tangstad Merete Vacuum behavior of the dissolved elements in molten silicon [Artigo] // Silicon for the chemical and solar industry. - 2010. - Vol. X.

ANEXO 1: Cálculo da Volatilidade Relativa do Fósforo e Coeficiente de Evaporação na Superfície

1. Dados:

- $P_{(g)} = \underline{P}$ $\Delta G^0 = -387000 + 142T$ (Miki, et al., 1996)
- $\text{Log}(P_{\text{Si}})(\text{mm Hg}) = AT^{-1} + B\text{Log}T + CT + D$ (O. Kubaschewski, 1974)
- Para Si: $a = -20900$; $B = -0,565$; $C = 0$; $D = 10,78$ (O. Kubaschewski, 1974)
- $\beta_E = \frac{\gamma^0 P_P^0}{\rho_m \sqrt{2\pi M R T}}$ (Geiger, et al., 1973)
- Massa molar do P: 31 g
- Densidade do P: 113,8 lb/ft³ (Geiger, et al., 1973) ou 1,82 g/mol
- $R = 8,31.107 \text{ g.cm}^2.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-2}$ (Geiger, et al., 1973)

2. Volatilidade relativa (α_P)

A volatilidade relativa é

2.1. Atividade de um elemento (a_i):

$$a_i = \gamma^0 X_i$$

Onde X_i é a fração do soluto (no caso fósforo) no banho.

$$a_i = P_i/P_i^0$$

$$P_i/P_i^0 = \gamma^0 X_i$$

$$P_i = P_i^0 \gamma^0 X_i$$

Extrapolando a solução diluída a partir de uma solução pura ($X_i = 1$), tem-se

$$P_i = P_i^0 \gamma^0$$

2.2. Cálculo de P_P

$$P_{(g)} = \underline{P}$$

Portanto $K = a'_P/P_P$, pela extrapolação para fósforo puro ($a'_P=1$) pode-se obter o valor de $P_P = 1/K$.

Portanto:

$$1/K = P_P^0 \gamma^0 = e^{\Delta G^0/RT}$$

O valor de $P_i^0 \gamma^0$ pode ser obtido a qualquer temperatura.

Para $T = 1823K$, resulta em $P_i^0 \gamma^0 = 0,162 \text{ mm Hg} = 21,58 \text{ Pa}$.

2.3. Cálculo de P_{Si}^0

Para $1823K$ $P_{Si}^0 = 0,00297 \text{ mm Hg} = 0,396Pa$

2.4. Cálculo do α_P

$$\alpha_P = P_i^0 \gamma^0 / P_{Si}^0 = 54,49$$

3. Cálculo de $\beta_E(1923K)$

Calculando $P_i^0 \gamma^0$ como descrito no item 2 para $1650^\circ C$ ($1923K$) resulta em $0,61 \text{ mmHg}$ ou $81,4Pa$.

$$\rho_m = 1,82/31 = 0,059 \text{ mol/cm}^3.$$

Usando a equação de β_E e os dados no item 1 com as grandezas calculadas nesse item, o valor do coeficiente de evaporação na interface líquido/gás é 0.00249 cm/s .