Tiago Ramos Ribeiro

Formação da macrossegregação de carbono no silício durante a solidificação
direcional ou decantação de carbonetos

São Paulo

2013

Tiago Ramos Ribeiro

Formação da macrossegregação de carbono no silício durante a solidificação
direcional ou decantação de carbonetos

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

São Paulo

2013

Tiago Ramos Ribeiro

Formação da macrossegregação de carbono no silício durante a
solidificação direcional ou decantação de carbonetos

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Livre Docente Marcelo de Aquino
Martorano

São Paulo
2013

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 18 de junho de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Ribeiro, Tiago Ramos

Formação da macrossegregação de carbono no silício durante a solidificação direcional ou decantação de carbonetos / T.R. Ribeiro. -- versão corr. -- São Paulo, 2013.

94 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Carbono 2.Silício 3.Solidificação direcional I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

Agradecimentos:

Agradeço ao Prof. Livre Docente Marcelo de Aquino Martorano pela orientação deste trabalho, com revisões detalhadas dos textos, comentários e perguntas que me fizeram pensar mais profundamente nos assuntos abordados.

Agradeço ao Prof. Livre Docente Cyro Takano pela orientação na fase inicial do trabalho sempre incentivando uma visão crítica dos dados e por aceitar sem ressalvas a redefinição de tema e orientador.

Agradeço ao Pesquisador Dr. João Batista Ferreira Neto do Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT pela co-orientação, pelo incentivo e pela disponibilização de recursos para realização dos experimentos e análises.

Agradeço ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES e à Cia. Ferroligas Minas Gerais - MINASLIGAS pelo suporte financeiro deste projeto.

Agradeço ao Engenheiro Moysés Leite de Lima pelas discussões valiosas sobre solidificação.

Agradeço aos técnicos do IPT Rogério Melo e Wagner Laurindo pela ajuda na preparação de ensaios, de amostras e análises químicas. E à técnica Alzira Correia pela análise em MEV.

Agradeço aos bolsistas de iniciação tecnológica da Fundação de Apoio ao IPT – FIPT, Guilherme Wünnch e Guilherme Fabozzi, pelo auxílio na execução de experimentos e preparação de amostras.

Agradeço a minha família: pais, irmão e irmã, pelo constante suporte.

Agradeço a minha esposa pela companhia e paciência com experimentos durante madrugadas e longos dias de confecção deste texto.

Agradeço a Deus pela oportunidade de conviver com estas pessoas e aprender tanto com elas, de poder realizar este trabalho, e principalmente pela vida completa.

RESUMO

As energias renováveis têm ganhado destaque como possíveis soluções para a questão da matriz energética mundial. Dentre as diferentes alternativas está a energia solar. As células fotovoltaicas são produzidas majoritariamente com silício metálico de alta pureza que é produzido tradicionalmente por um processo químico de alta complexidade e custo. Alternativas vêm sendo desenvolvidas para produção deste material, sendo a rota metalúrgica uma delas. Nesta rota parte-se de um silício de menor pureza e removem-se as impurezas através de operações metalúrgicas. Um dos elementos a serem removidos é o carbono, que está majoritariamente presente precipitado na forma de carboneto de silício (SiC).

Visando o estudo da formação da macrossegregação de partículas de SiC em Si, ensaios de solidificação em um forno do tipo Bridgman com diferentes velocidades de extração e diferentes diâmetros de molde foram realizados. Ensaios para verificar o efeito de decantação destas partículas na macrossegregação também foram conduzidos. Nos ensaios de solidificação, os resultados mostram que um aumento da velocidade de extração do molde para fora da região quente do forno resulta em uma estrutura de grãos menos alinhada na direção axial dos lingotes cilíndricos. Adicionalmente, o aumento do diâmetro do lingote também possui um efeito na macroestrutura, dependendo da velocidade de extração. A macrossegregação de carbono para o topo do lingote é mais severa quanto menor for a velocidade de extração e maior for a direcionalidade dos grãos. Esta macrossegregação é causada pelo empurramento das partículas de SiC pela interface sólido/líquido.

A decantação de partículas de SiC causou macrossegregação de C para a base dos lingotes de Si, porém menos acentuada que aquela observada nos ensaios de solidificação direcional. A alteração do período de tempo reservado no experimento para ocorrência da decantação de uma para seis horas não influenciou significativamente a macrossegregação.

Para um mesmo tempo de processo, a solidificação direcional a uma velocidade de extração de 5 $\mu\text{m/s}$ resultou em uma maior macrossegregação de carbono do que aquela observada após decantação, apresentando um maior potencial para a remoção do carbono contido no silício.

ABSTRACT

Renewable energies have been considered as possible solutions to the world energy matrix issue. Solar energy is one of the alternatives. Photovoltaic cells are mainly made of high purity silicon, which is produced by a complex and costly chemical process. New alternative processes are under development and one of them is the metallurgical route. In this route, a less pure silicon is refined and impurities are removed by metallurgical operations. One of the elements to be removed is carbon, which is mainly present as silicon carbide (SiC).

Aiming at an investigation about the macrosegregation of carbon and SiC particles in Si, solidification experiments were conducted in a Bridgman type furnace using different extraction velocities and different mold diameters. Experiments to investigate the effects of settling of SiC particles were also carried out. The results show that the mold extraction velocity plays an important role in the grain macrostructure formation: higher velocities give rise to a less directional grain structure. Additionally, the change in the ingot diameter also has an effect on the macrostructure depending on the extraction velocity. Carbon macrosegregation to the ingot top is more severe for lower mold extraction velocities. This macrosegregation is a result of SiC particles being pushed by the solid/liquid interface to the ingot top.

The settling of SiC particles causes carbon macrosegregation to the ingot bottom, but less intense than that observed in the directional solidification experiments at the ingot top. The change of settling times from one to six hours, have no significant effect on the degree of macrosegregation.

For equal processing times, directional solidification at a mold extraction rate of $5\mu\text{m/s}$ causes more carbon macrosegregation than settling, representing a higher potential alternative for carbon removal from silicon.

SUMÁRIO

Índice de figuras	i
Índice de tabelas.....	v
1 Introdução	6
2 Objetivos	9
3 Revisão Bibliográfica.....	10
3.1 A Energia Solar e os Materiais.....	10
3.2 Etapas para Remoção de Carbono em Silício	13
3.2.1 Oxidação.....	16
3.2.2 Filtragem:.....	19
3.2.3 Decantação.....	20
3.2.4 Solidificação Direcional.....	22
3.3 Mecanismos da decantação de partículas sólidas em meio líquido.....	23
3.4 Interação entre partículas sólidas e a interface sólido/líquido	28
4 Materiais e Métodos	33
4.1 Materiais	34
4.2 Metodologia de contaminação com carbono do silício grau eletrônico	34
4.3 Ensaios de solidificação direcional controlada e de decantação.....	35
4.3.1 Ensaios de solidificação direcional controlada - planejamento experimental..	38
4.3.2 Ensaios de decantação - planejamento experimental	40
4.4 Ensaio preliminar para determinar a contaminação pela atmosfera do forno	41
4.5 Metodologias de caracterização.....	42
4.5.1 Preparação e avaliação metalográfica.....	42
4.5.2 Análise química de carbono contido no silício	42
5 Resultados Experimentais.....	45
5.1 Perfis de macrossegregação de carbono.....	45
5.2 Macroestrutura bruta de solidificação	49
5.3 Microestruturas	53

5.4	Perfil térmico do forno	69
6	Discussão dos Resultados	72
6.1	Evolução da macroestrutura durante a solidificação.....	72
6.2	Efeito da velocidade de extração do molde na macroestrutura de grãos.....	76
6.3	Efeito da velocidade de extração do molde na macrossegregação de carbono ...	80
6.4	Efeito da decantação na macrossegregação de carbono	87
7	Conclusões.....	91
8	Bibliografia.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. CAPACIDADE INSTALADA DE ENERGIA FOTOVOLTAICA AO REDOR DO MUNDO. (1)	6
FIGURA 2. FLUXOGRAMA DO PROCESSO SIEMENS PARA PRODUÇÃO DE SIGE A PARTIR DE SIGM (2)	11
FIGURA 3. CURVAS DE SOLUBILIDADE DO CARBONO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. PONTOS EM BRANCO INDICAM EXTRAPOLAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	13
FIGURA 4. CURVAS DE ΔG PARA AS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO C E DO SI PUROS.	17
FIGURA 5. TEOR DE C NO SI METÁLICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ENSAIOS DE OXIDAÇÃO EM DIFERENTE CONDIÇÕES. (A) SOMENTE FUSÃO EM CADINHO DE SÍLICA E (B) ENSAIOS COM ADIÇÃO DE SÍLICA NA SUPERFÍCIE DO BANHO (I E II) E COM INJEÇÃO DE AR (III). (21)	18
FIGURA 6. VARIAÇÃO DO TEOR DE C AO LONGO DO TEMPO DE TRATAMENTO. PRIMEIRA PARCELA RELATIVA À DECANTAÇÃO ATÉ APROXIMADAMENTE 5H E SEGUNDA PARCELA RELATIVA À OXIDAÇÃO (5)	21
FIGURA 7. PERFIL DE TEOR DE C EM SI APÓS O ENSAIO DE DECANTAÇÃO SEGUIDO DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL. (12)	21
FIGURA 8. VELOCIDADE CRÍTICA DE EMPURRAMENTO DE PARTÍCULAS DE SIC PELA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO DO SI CALCULADA POR SOILAND (26) UTILIZANDO O MODELO DE STEFANESCU ET. AL (27)	22
FIGURA 9. POSIÇÃO DAS DIFERENTES FRENTES DE DECANTAÇÃO DE UM SISTEMA MULTIPARTÍCULAS. A É A REGIÃO LIVRE DE PARTÍCULAS; B É A REGIÃO DE CONCENTRAÇÃO INICIAL DE PARTÍCULAS; C É UMA REGIÃO DE CONCENTRAÇÃO INTERMEDIÁRIA ENTRE A INICIAL, B, E A FINAL NA REGIÃO INFERIOR, D. (30)	26
FIGURA 10. POSSIBILIDADES DE INTERAÇÃO ENTRE UMA PARTÍCULA E A INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO PARA DIFERENTES TIPOS DE INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO: PLANA, CELULAR, CELULAR DENDRÍTICA E EQUIAXIAL (25)	28
FIGURA 11. FORÇAS ATUANDO EM UMA PARTÍCULA NAS PROXIMIDADES DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO. (25)	29
FIGURA 12. FORMATO DA INTERFACE EM FUNÇÃO DA DIFERENÇA DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA ENTRE A PARTÍCULA E A MATRIZ: (A) CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA PARTÍCULA (K_p) IGUAL A DA MATRIZ (SÓLIDO, K_s , E LÍQUIDO, K_L), (B) K_p MAIOR QUE K_s E K_L GERANDO MAIOR FLUXO DE CALOR PELA PARTÍCULA ACARRETANDO NA FORMAÇÃO DE UMA DEPRESSÃO NA INTERFACE E (C) K_p MENOR QUE K_s E K_L GERANDO MAIOR FLUXO DE CALOR PELA PARTÍCULA ACARRETANDO NA FORMAÇÃO DE UMA ELEVÇÃO. (32)	31
FIGURA 13. LINGOTEIRA DE GRAFITE UTILIZADA PARA PRODUÇÃO DE LINGOTES DE SILÍCIO CARBURADO: (A) VISTA LATERAL E (B) VISTA SUPERIOR.	35
FIGURA 14. APARATO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DOS LINGOTES: (A) FORNO DO TIPO BRIDGMAN UTILIZADO PARA OS ENSAIOS DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL E DECANTAÇÃO; (B) MOLDE PARA CONTER O METAL PARA MONTAGEM COM CADINHO DE 30 MM. A MONTAGEM PARA CADINHO DE 80 MM É SIMILAR. MEDIDAS EM MM.	36
FIGURA 15. PERFIL TÉRMICO DE AQUECIMENTO DO FORNO.	37

FIGURA 16. ESQUEMA DE MONTAGEM DE TERMOPARES PARA MEDIDA DO PERFIL TÉRMICO DO FORNO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL. MEDIDAS EM MM.	40
FIGURA 17. MOINHO DE ANÉIS UTILIZADO NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE QUÍMICA.	44
FIGURA 18. TEORES DE CARBONO DAS AMOSTRAS DOS ENSAIOS DE CARBURAÇÃO DO SIGE NO FORNO DE PLASMA.	45
FIGURA 19. TEOR DE CARBONO AO LONGO DA ALTURA DO LINGOTE NO ENSAIO DE VERIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO. DA ATMOSFERA DO FORNO, ONDE H/H É A ALTURA RELATIVA AO COMPRIMENTO TOTAL DO LINGOTE (H).	46
FIGURA 20. PERFIS DE MACROSSEGREGAÇÃO DE CARBONO AO LONGO DA ALTURA DO LINGOTE NOS ENSAIOS DE SOLIDIFICAÇÃO. A RAZÃO H/H É A ALTURA RELATIVA AO COMPRIMENTO TOTAL DO LINGOTE (H).	47
FIGURA 21. PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO EM DIFERENTES ALTURAS PARA OS ENSAIOS DE SOLIDIFICAÇÃO. A RAZÃO H/H É A ALTURA RELATIVA AO COMPRIMENTO TOTAL DO LINGOTE (H).	47
FIGURA 22. PERFIS DE MACROSSEGREGAÇÃO DE CARBONO AO LONGO DA ALTURA DO LINGOTE NOS ENSAIOS DE SOLIDIFICAÇÃO EM CADINHOS DE MAIOR DIÂMETRO. A RAZÃO H/H É A ALTURA EM RELAÇÃO AO TAMANHO TOTAL DO LINGOTE (H).	48
FIGURA 23. PERFIS DE MACROSSEGREGAÇÃO DE CARBONO AO LONGO DA ALTURA DO LINGOTE NOS ENSAIOS DE DECANTAÇÃO. A RAZÃO H/H É A ALTURA EM RELAÇÃO AO COMPRIMENTO TOTAL (H).	48
FIGURA 24. MACROESTRUTURAS BRUTAS DE SOLIDIFICAÇÃO DOS ENSAIOS DE SOLIDIFICAÇÃO COM EXTRAÇÃO COMPLETA. OS RESPECTIVOS ENSAIOS ESTÃO INDICADOS ABAIXO DAS MACROGRAFIAS.	50
FIGURA 25. MACROESTRUTURAS BRUTAS DE SOLIDIFICAÇÃO DOS ENSAIOS DE SOLIDIFICAÇÃO INTERROMPIDOS. OS RESPECTIVOS ENSAIOS ESTÃO INDICADOS ABAIXO DAS MACROGRAFIAS. EM (A) E (B) AS LINHAS PRETAS HORIZONTAIS INDICAM A POSSÍVEL POSIÇÃO DA FRENTE DE SOLIDIFICAÇÃO NO MOMENTO DA INTERRUPÇÃO DA DESCIDA PELA RÁPIDA EXTRAÇÃO DO MOLDE, E A LINHA BRANCA TRACEJADA O CONTO DO GRÃO COLONARES.	51
FIGURA 26. MACROESTRUTURA BRUTA DE SOLIDIFICAÇÃO DOS ENSAIOS DE SOLIDIFICAÇÃO EM CADINHO DE MAIOR DIÂMETRO. OS RESPECTIVOS ENSAIOS ESTÃO INDICADOS ABAIXO DAS MACROGRAFIAS. EM (B) A SETA INDICA A PRESENÇA DE UMA REGIÃO QUE NÃO FUNDIU COMPLETAMENTE DURANTE O ENSAIO.	52
FIGURA 27. MACROESTRUTURAS BRUTAS DE SOLIDIFICAÇÃO DOS ENSAIOS DE DECANTAÇÃO. OS RESPECTIVOS ENSAIOS ESTÃO INDICADOS ABAIXO DAS MACROGRAFIAS	53
FIGURA 28. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO S30-5 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	54

FIGURA 29. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO S30-10 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	55
FIGURA 30. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO S30-20 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	56
FIGURA 31. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO S30-40 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	57
FIGURA 32. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO S30-80 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	58
FIGURA 33. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO S30-I EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	59
FIGURA 34. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO S30-10-20 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	60
FIGURA 35. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO S30-10-45 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	61
FIGURA 36. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO S30-10-70 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	62
FIGURA 37. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS EM 50X DO ENSAIO S80-10 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	63
FIGURA 38. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS EM 200X DO ENSAIO S80-10 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	64
FIGURA 39. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS EM 50XDO ENSAIO S80-80 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	65
FIGURA 40. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS EM 200X DO ENSAIO S80-80 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	66
FIGURA 41. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO D30-1 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	67

FIGURA 42. MACROGRAFIA E MICROGRAFIAS DO ENSAIO D30-6 EM DIFERENTES ALTURAS A PARTIR DA BASE DO LINGOTE. AS REGIÕES DE ONDE FORAM FEITAS AS MICROGRAFIAS ESTÃO INDICADAS PELOS CÍRCULOS BRANCOS NA MACROGRAFIA.	68
FIGURA 43. (A) MICROGRAFIA ELETRÔNICA MOSTRANDO PRECIPITADO PRESENTE NO TOPO DO LINGOTE OBTIDO NO ENSAIO S30-5. (B) ESPECTRO DE ANÁLISE POR MICROSSONDA (EDS) NO PONTO 1 INDICADO EM (A).	69
FIGURA 44. PERFIL DE TÉRMICO AO LONGO DA ALTURA DO FORNO OBTIDO A PARTIR DOS ENSAIOS S30-10. 0 MIN CORRESPONDE AO INÍCIO DA EXTRAÇÃO DO MOLDE. ALTURA ZERO CORRESPONDE A BASE DO SUSCEPTOR.	70
FIGURA 45. COMPARAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS REALIZADAS NO ENSAIO S30-10 E SUA REPETIÇÃO. (A) TP3 POSICIONADO A 60 MM E (B) TP1 POSICIONADO A 195 MM. TEMPO ZERO CORRESPONDE AO INÍCIO DA EXTRAÇÃO DO MOLDE.	70
FIGURA 46. COMPARAÇÃO ENTRE OS PERFIS DE TEMPERATURA AO LONGO DA ALTURA DO FORNO NOS ENSAIOS S30-10 E S30-40. 0 MIN CORRESPONDE AO INÍCIO DA EXTRAÇÃO DO MOLDE. ALTURA ZERO CORRESPONDE A BASE DO SUSCEPTOR.	71
FIGURA 47. DESENHO ESQUEMÁTICO DO FORNO DE SOLIDIFICAÇÃO E DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO: X_{Cl} É A DISTÂNCIA ENTRE A INTERFACE S/L (LINHA TRACEJADA) E A BASE DO MOLDE NO MOMENTO DA INTERRUPÇÃO DO ENSAIO, X_{Cs} E X_{Sl} SÃO AS POSIÇÕES RELATIVAS AO SUSCEPTOR DA BASE DO CADINHO E DA INTERFACE S/L, RESPECTIVAMENTE, TAMBÉM NO MOMENTO DA INTERRUPÇÃO.	73
FIGURA 48. ESQUEMAS DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO EM FORNO BRIDGMAN. AS SETAS INDICAM FLUXOS DE CALOR: (A) METAL DENTRO DO MOLDE RECEBENDO CALOR NA ZONA QUENTE E PERDENDO CALOR NA ZONA FRIA, (B) CONDIÇÃO DE MENOR VELOCIDADE DE EXTRAÇÃO DO MOLDE E (C) CONDIÇÃO DE MAIOR VELOCIDADE DE EXTRAÇÃO DO MOLDE.	77
FIGURA 49. PERFIL DE MACROSSEGREGAÇÃO DE CARBONO AO LONGO DA ALTURA (H) RELATIVA À ALTURA TOTAL (H) DOS ENSAIOS S30-80 E S80-80.	81
FIGURA 50. TOPO DO LINGOTE S30-I MOSTRANDO A PRESENÇA DE GOTA RESULTANTE DE EXUDAÇÃO DE LÍQUIDO.	83
FIGURA 51. DETALHE COM MAIOR AUMENTO DA FIGURA 33 – A.	84
FIGURA 52. POSIÇÃO DA FRENTE DECANTADA EM RELAÇÃO AO TEMPO PARA DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS DE SIC EM SI LÍQUIDO.	89

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PARA A SOLUBILIDADE DO CARBONO EM SILÍCIO LÍQUIDO EM EQUILÍBRIO COM SIC INDICANDO O MÉTODO DE FUSÃO, A TÉCNICA DE ANÁLISE E A TEMPERATURA NA QUAL A MEDIDA FOI REALIZADA.	14
TABELA 2. INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DA INTERFACE E DA CONVECÇÃO DO BANHO NO COMPORTAMENTO DE UMA PARTÍCULA SÓLIDA. ⁽²⁵⁾	30
TABELA 3. COMPOSIÇÃO DE SIGE UTILIZADO NOS ENSAIOS DE CONTAMINAÇÃO. VALORES EM PPB.	34
TABELA 4. TEORES MÁXIMOS DE IMPUREZA CONTIDOS NO QUARTZO DOS CADINHOS UTILIZADOS. VALORES EM PPM.....	34
TABELA 5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO NOS ENSAIOS DE SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL.	38
TABELA 6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DECANTAÇÃO.....	41
TABELA 7. COMPOSIÇÃO QUÍMICA MEDIDA POR MICROSSONDA (EDS) DO PRECIPITADO MOSTRADO NA FIGURA 43-A.	69
TABELA 8. VALORES DA DISTÂNCIA EM MM X_{Cl} E DAS POSIÇÕES X_{Sl} E X_{Cs} , INDICADAS NA FIGURA 47, E DAS VELOCIDADES MÉDIAS REAIS CALCULADAS PARA OS ENSAIOS INTERROMPIDOS.	74
TABELA 9. VALORES DE VELOCIDADE TERMINAL CALCULADA PELA LEI DE STOKES, NÚMERO DE REYNOLDS, COEFICIENTE DE RICHARDSON E ZAKI (30) E A VELOCIDADE TERMINAL CORRIGIDA PELO MODELO DE RICHARDSON E ZAKI ⁽³¹⁾	88

1 INTRODUÇÃO

A questão energética está sendo bastante discutida em todo mundo. Isto, pois há a necessidade de aumento na oferta energética mundial, para manutenção e universalização dos atuais padrões de vida e consumo dos países desenvolvidos. Associando-se a isso a tendência de crescimento da população e a preponderância de energias não-renováveis na matriz mundial, o cenário torna-se insustentável no médio e longo prazo.

Neste contexto se inserem as energias renováveis: eólica, biomassa, geotérmica, hidrelétrica, solar e outras. Estas alternativas surgem como possíveis soluções para a questão energética, pois de sua utilização não se consomem reservas finitas, vindo daí a definição de *renováveis*. Além disto, os passivos ambientais associados a elas são menores, principalmente em relação às emissões de gases de efeito estufa pela não utilização de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás). Por consequência, a utilização de energia solar no mundo vem crescendo acentuadamente nos últimos anos, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1. Capacidade instalada de energia fotovoltaica ao redor do mundo. ⁽¹⁾

Para obtenção da energia solar fotovoltaica, utilizam-se células solares, as quais são produzidas majoritariamente com silício metálico de pureza mínima de 99,9999%, denominado silício grau-solar (SiGS). Um silício metálico de pureza 98,5% a 99,5% é produzido em fornos elétricos de redução e é denominado silício grau metalúrgico (SiGM).

As principais impurezas a serem removidas do SiGM para torná-lo um SiGS são metálicas (Fe, Ca, Al, etc.), B, P e C.

Tradicionalmente, para obtenção do SiGS, parte-se do SiGM passando por um processo químico denominado Siemens, de alta complexidade e de alto consumo energético. O consumo de energia pode atingir 150 kWh para cada quilograma de silício produzido⁽²⁾. Uma vez que a demanda mundial por este material vem crescendo, novos processos de refino estão surgindo e buscando diminuição do gasto energético, menor complexidade e menor custo de investimento e produção.

Uma destas alternativas é a purificação do SiGM através da rota metalúrgica, que se utiliza de etapas como tratamento com escórias, refino a vácuo, lixiviação, oxidação por injeção de gás e outras comumente utilizadas na indústria metalúrgica. Neste contexto, encaixa-se o presente trabalho.

Diversos trabalhos sobre a purificação de silício via rota metalúrgica foram publicados nas últimas décadas: Ikeda e Maeda⁽³⁾, Yuge et. al.⁽⁴⁾, Geerlings et. al.⁽⁵⁾, Ovrelid et. al.⁽⁶⁾ e Martorano et. al.^(7; 8).

O carbono é uma das impurezas que precisam ser removidas por ter um efeito deletério às células solares através da precipitação de partículas de carbeto de silício (SiC). Este efeito diz respeito a duas questões: a primeira de processo de produção e a segunda de funcionalidade da célula. O problema de processo refere-se ao corte de lâminas de silício, uma vez que as partículas de SiC podem romper o fio de corte por serem muito abrasivas⁽⁹⁾. A questão de funcionalidade está relacionada à alocação destes precipitados na junção p-n, causando curto-circuito na célula e reduzindo a eficiência⁽¹⁰⁾.

A norma SEMI PV17-1012 – “*Specification for Virgin Silicon Feedstock Materials for Photovoltaic Applications*” apresenta um teor máximo de carbono para SiGS produzido a partir de rota metalúrgica de 47 ppm, que conforme será mostrado adiante é da ordem do limite de solubilidade do carbono em silício líquido na temperatura de fusão. Portanto, a norma prevê a inexistência de carbonetos primários, ou seja, os precipitados no líquido, pois estes serão as partículas que ocasionarão os problemas citados acima.

Existem diversos estudos sobre a remoção do carbono contido no silício através de processos metalúrgicos. Mühlbauer et. al.⁽¹¹⁾ estudaram a remoção de carbono e SiC via solidificação direcional. Os autores constataram que os precipitados de SiC se concentraram nas paredes do cadinho e no topo do lingote, a depender da velocidade de solidificação e da montagem experimental. No entanto, o cadinho utilizado foi de grafita, o

que pode ter gerado contaminação durante a operação. Além disso, não foram apresentados resultados dos teores de carbono ao longo da altura do lingote, nem micrografias das regiões definidas como limpas, onde se encontravam, segundo os autores, uma partícula de SiC por centímetro quadrado. Os autores também não discutiram como os fenômenos de empurramento, aprisionamento e incorporação de partículas no sólido durante a solidificação podem ter afetado o processo de eliminação das partículas. Este ponto é fundamental para o entendimento da eficiência da solidificação como alternativa de refino.

Sakaguchi e Maeda ⁽³⁾ fizeram testes na escala de laboratório para remoção de carbono via filtragem, visando eliminar os precipitados de carbetos de silício, e via oxidação, visando à redução do teor de carbono dissolvido no banho. Em ambos os casos, os autores conseguiram resultados satisfatórios (teores menores que 20 ppm). No entanto, as alternativas de decantação e solidificação direcional não foram abordadas.

Çiftja ⁽¹²⁾ realizou testes de filtragem e decantação seguida de solidificação direcional. Nos testes de filtragem, obteve-se uma eficiente remoção de carbono na forma de precipitados utilizando filtros de carbetos de silício. Nos testes de decantação e solidificação, a intenção era estudar somente a decantação, apesar de existir uma etapa final de solidificação para se produzir o lingote. Foram realizados somente dois testes e, em ambos, não foi possível identificar a eficiência dos dois tratamentos separadamente, pois a solidificação carregou partículas decantadas para o topo do lingote. O pequeno número de testes também dificultou a análise.

Os trabalhos mostrados acima deixaram lacunas quanto à fenomenologia da decantação e da solidificação. Vários trabalhos já foram publicados abordando a fenomenologia detalhada destes assuntos ^(13; 14; 15; 16; 17; 18; 19), incluindo modelagem matemática, mas nenhum apresentou resultados do sistema Si/SiC.

Não foram encontrados na literatura trabalhos examinando a eficiência da remoção de carbono em silício utilizando as operações de solidificação controlada e decantação.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito da solidificação direcional controlada e da decantação de partículas de carvão de silício na macrossegregação de carbono visando a purificação do silício metálico. No processo de solidificação direcional controlada, conduzido em um forno do tipo Bridgman, pretende-se investigar o efeito da velocidade de extração do molde do interior da zona quente do forno e do diâmetro do molde. No processo de decantação, pretende-se avaliar o efeito do tempo disponibilizado para esta decantação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está distribuída de forma a abordar primeiramente assuntos mais gerais relacionados a energia solar e a produção de SiGS. Em sequência está a apresentação de trabalhos relevantes de remoção de carbono em silício. E por último estão descritos os fundamentos da decantação e da solidificação direcional, que são as operações de refino escolhidas para este estudo. Ambas são apresentadas com vistas à segregação de partículas sólidas e, portanto, a parte relativa à solidificação é focada na interação entre partículas sólidas e a interface sólido/líquido.

3.1 A Energia Solar e os Materiais

Oitenta e cinco por cento das células solares são feitas a partir de silício, quer seja monocristalino ou multicristalino ⁽²⁰⁾. Até a década de 1990 todo o silício utilizado para produção de células solares era proveniente da sucata decorrente da produção de silício para indústria eletrônica, chamado de silício grau eletrônico (SiGE). O SiGE possui uma pureza mais elevada do que a necessária para a utilização em energia solar, logo possui alto custo. A partir da década de 1990 a demanda por componentes fotovoltaicos aumentou, de forma que a oferta de sucata de SiGE não era mais suficiente. Com esta restrição iniciaram-se os desenvolvimentos dos processos de produção de silício especificamente para a indústria fotovoltaica, ou seja, o silício grau solar (SiGS).

O ponto de partida para a produção de SiGE e SiGS é o silício metálico ou grau metalúrgico (SiGM), que é proveniente da redução de quartzo (óxido de silício) com carvão mineral ou vegetal em fornos elétricos de redução. A geração de escória é muito pequena e o silício produzido é lingotado, moído e classificado. O SiGM tem uma pureza que varia de 98,5 a 99,5% de Si, e as principais impurezas são Fe (~1000 ppm), Al (~ 500 ppm), Ca (~ 200 ppm) e C (~ 500 ppm). O SiGM é utilizado na indústria de alumínio como elemento de liga, na indústria de aço como desoxidante e elemento de liga, e também na indústria química para produção de silicones.

Para a produção de SiGE o processo utilizado é o processo Siemens, que está representado na Figura 2. O processo baseia-se na reação de silício com ácido clorídrico a 300°C, gerando gases que são separados por destilação e resultando em triclorosilano de alta pureza. Este gás passa por uma redução a 1100°C no forno Siemens, onde o

silício é depositado em cima de sementes. As reações que governam o processo são as seguintes ⁽²⁾:

As reações (1) e (2) são referentes à síntese do triclorosilano e tetracloreto de silício respectivamente, já as reações de (3) a (5) dizem respeito à redução do silício.

Para produção de 1 kg de SiGE são usados de 80 a 155 kWh, pois no reator Siemens as paredes do forno são mantidas a temperaturas relativamente baixas para que não ocorra deposição de silício ⁽²⁾. O produto obtido do processo Siemens é um silício ultra-puro, de pureza da ordem de 99,9999999% de Si ou 9N¹.

Figura 2. Fluxograma do processo Siemens para produção de SiGE a partir de SiGM ⁽²⁾.

Para a produção de SiGS, duas rotas foram propostas para substituir a rota antiga, que utiliza o rejeito do SiGE:

- 1 Rota química, que é uma simplificação da rota antiga;
- 2 Rota metalúrgica alternativa, que utiliza operações unitárias da indústria metalúrgica.

¹ A identificação 'N' se refere ao número de nove da porcentagem de pureza do material, de forma que um material 3N tem 99,9% de pureza.

A alternativa de produção de SiGS a partir da rota química é a simplificação do processo Siemens. Esta simplificação tem, a princípio, o objetivo de utilizar processos menos controlados, de forma a produzir um silício menos puro e mais barato. O desafio nesta rota é de ordem econômica, uma vez que tecnicamente se parte de um processo já estabelecido industrialmente. Para este caso já existem processos de deposição em leito fluidizado com consumo energético de 20 a 30 kWh/kg de SiGS ⁽²⁾.

Outra possibilidade para a produção de SiGS é a rota metalúrgica, que também parte do SiGM. No entanto, as etapas de purificação seriam metalúrgicas e não químicas. Exemplos dessas etapas são o tratamento com escórias sintéticas, a lixiviação, a solidificação controlada e a injeção de gás, que são operações bem conhecidas da indústria metalúrgica. Para esta alternativa objetiva-se conseguir um gasto energético menor que o da rota química e um custo final mais competitivo. Neste caso beneficiam-se os países e grupos industriais com conhecimento da metalurgia do silício e que investiram em pesquisa e desenvolvimento desta rota. No entanto, a rota metalúrgica não está completamente desenvolvida e existem diversos grupos trabalhando no processo atualmente ^(3; 4; 5; 6; 7; 8).

Yuge et. al. ⁽⁴⁾ apresentaram os resultados do projeto NEDO², que é composto em cinco etapas de purificação: (1) 1ª solidificação direcional visando diminuição de teores de metálicos, (2) remoção de fósforo por tratamento a vácuo, (3) remoção de boro por plasma, (4) remoção de carbono por filtragem seguida de oxidação e por último (5) a 2ª solidificação direcional visando uma nova remoção das impurezas metálicas. Foram reportados teores de P menores que 1 ppm, B menores que 0,5 ppm e C menores que 10 ppm. O teor de metálicos foi reduzido para menos que 10 ppm após a 1ª solidificação e após a 2ª solidificação não foram relatados os teores atingidos. A eficiência de conversão das células obtidas com o silício do projeto NEDO foi de 10,9%.

Geerlings et. al. ⁽⁵⁾ e Ovrelid et. al. ⁽⁶⁾ publicaram os resultados do projeto SOLSILC³, que engloba o uso de matérias-primas puras (quartzo e negro de fumo), de forma a se obter um silício já livre de boa parte das impurezas, principalmente B e P. As impurezas ainda presentes são carbono, proveniente da redução, e metálicos (Ti, Al e Fe) ainda contidos nas matérias-primas. Quanto aos metálicos, a remoção dá-se por solidificação direcional, enquanto que para o carbono são utilizadas as etapas de precipitação e

² NEDO – New Energy and Industrial Technology Development Organization. Projeto em conjunto da Kawasaki Steel Co. e Nippon Sheet Glass Co. Japão.

³ SOLSILC – Solar Grade Silicon at Low Cost. Projeto em conjunto da FeSil e Sintef. Noruega.

decantação das partículas de SiC e posteriormente, a de oxidação. Após decantação os autores reportaram teores entre 50 e 70 ppm de carbono, ao passo que após oxidação, teores menores que 5 ppm foram observados.

Um processo metalúrgico já disponível em escala industrial foi desenvolvido pela Elkem Solar ⁽²¹⁾, empresa norueguesa. As etapas deste processo consistem em tratamento por escória, possivelmente para remoção de boro, lixiviação para remoção de impurezas metálicas e fósforo, solidificação (lingotamento) e pós-tratamento (cominuição). O consumo energético do processo é de 50 kWh/kg de SiGS.

3.2 Etapas para Remoção de Carbono em Silício

Uma vez que o redutor utilizado na produção do SiGM é o carvão mineral ou vegetal, o carbono é uma impureza que se encontra em grande quantidade no metal. Os teores no SiGM variam de 200 a 1000 ppm. Um aspecto importante a ser avaliado é a forma como o carbono está presente no silício: se é precipitado como carboneto (SiC) ou como carbono solubilizado.

A solubilidade do C no Si é relativamente baixa, no entanto, não há consenso sobre qual o valor deste limite. Diversos autores buscaram avaliar a solubilidade do C em Si em função da temperatura, no entanto, os valores reportados diferem bastante, deixando dúvidas a respeito do valor real. A Figura 3 e a Tabela 1 mostram uma compilação de valores obtidos.

Figura 3. Curvas de solubilidade do carbono em função da temperatura. Pontos em branco indicam extrapolação dos dados experimentais.

As variações são resultantes das dificuldades de se estabelecer um experimento no qual o carbono solubilizado esteja em equilíbrio com o SiC, sem permitir que os precipitados estejam presentes nas amostras a serem analisadas. Outro problema é o método de análise, que usualmente é a combustão com posterior análise do teor de CO₂ nos gases por infravermelho. No entanto, a queima de silício gera um volume de gases relativamente grande devido à formação de SiO. Este volume de gás prejudica a operação, sendo necessário utilizar uma quantidade em massa de amostra pequena. Como exemplo análises em aço utilizam 1g por amostra, enquanto que em silício o usual é 0,2g. A utilização de menos massa acarreta em menor geração de CO₂ e consequente perda de precisão.

Yanaba et.al.⁽²²⁾ fundiram silício de alta pureza em cadinho de carbeto de silício sob atmosfera de Ar e CO na proporção 19:1, respectivamente. Os autores mantiveram o metal na temperatura de interesse até que uma camada de SiC se formasse na superfície do banho. Há aqui uma incongruência no método, pois o equilíbrio entre Si e C solubilizado se dá logo antes da formação de SiC. Após a formação de SiC o metal pode já estar supersaturado em carbono e também ter incorporado partículas de SiC. É possível observar que Yanaba et.al.⁽²²⁾ obtiveram teores acima de outros autores, somente ficando abaixo de Durand e Duby⁽²³⁾.

Tabela 1. Valores experimentais e calculados para a solubilidade do carbono em silício líquido em equilíbrio com SiC indicando o método de fusão, a técnica de análise e a temperatura na qual a medida foi realizada.

Pesquisadores	Fusão	Técnica de Análise	Temperatura	Solubil. na t.f. (ppm)
Durand e Duby ⁽²³⁾	Utilizou dados de outros autores.		1414-2830°C	110
Yanaba <i>et al.</i> ⁽²²⁾	cadinho de SiC fluxo de Ar+CO(5%)	Combustão + IR	1450-1600°C	79
Hall ⁽²⁴⁾	cadinho sílica fluxo de Ar	Gravimetria	1520-1725°C	41
Dalaker ⁽²⁵⁾	cadinho grafita à vácuo ou Ar	Combustão + IR	1414-1559°C	65
Oden e McCune ⁽²⁶⁾	cadinho grafita à vácuo ou Ar	Combustão + IR	1700-2150°C	5.7
Scace e Slack ⁽²⁷⁾	cadinho de graf. ou alumina, fluxo de Ar	Gravimetria	1610-2900°C	16

IR – infravermelho

Hall ⁽²⁴⁾ fundiu silício em cadinho de sílica e mergulhou um cubo de SiC no banho metálico. A variação de massa deste cubo de SiC após o tratamento resultava na quantidade de carbono incorporada, e portanto indicava o limite de solubilidade. Por utilizar um cadinho de sílica, o banho de silício estava saturado em oxigênio de forma que o equilíbrio era estabelecido entre Si, SiC e SiO₂ e não apenas entre Si e SiC.

Scace e Slack ⁽²⁷⁾ utilizaram um cadinho de grafita para fundir o silício. Após solidificação e separação do cadinho, o silício era dissolvido com uma mistura de HF e HNO₃ e o resíduo desta dissolução era pesado e determinava-se o teor de carbono. A fragilidade deste método está na garantia de que estas partículas não eram perdidas, o que resultaria em teores de carbono menores que os reais. A curva de solubilidade de Scace e Slack ⁽²⁷⁾ possui valores abaixo de outros autores, conforme observado na Figura 3.

Oden e McCune ⁽²⁶⁾ fundiram amostras de 2g de silício em cadinho de grafita. O metal era então separado do cadinho e lixado para remoção de uma camada superficial de SiC formada no contato com o cadinho. Devido ao pequeno tamanho das amostras, o cadinho poderia servir de substrato para precipitação das partículas de SiC durante o resfriamento das amostras, e a remoção desta superfície poderia causar a perda de parte das partículas de SiC. Assim como na solubilidade medida por Scace e Slack ⁽²⁷⁾, a curva de solubilidade levantada por Oden e McCune ⁽²⁶⁾ possui valores abaixo dos demais autores.

Duran e Duby ⁽²³⁾ utilizaram dados de outros autores para levantamento da curva de solubilidade. No entanto, um dos autores era Hall ⁽²⁴⁾ cujos dados já foram comentados anteriormente, e podem ter sofrido influência do equilíbrio entre SiO₂ e Si.

Dalaker ⁽²⁵⁾ também determinou a solubilidade de carbono em silício. Os experimentos foram realizados em um forno de resistência no qual silício de grau eletrônico era fundido em cadinho de grafite. A atmosfera do forno era evacuada previamente ao ensaio e, após atingir 1000°C, argônio era injetado. As amostras para análise química eram extraídas por um sistema de sucção ligado a um tubo de quartzo de 2 mm de diâmetro interno e 4 mm de diâmetro externo. Com estas dimensões do tubo, uma solidificação rápida do metal é esperada. Esta solidificação rápida evitaria a precipitação de partículas na parede interna do tubo, conforme foi mostrado em análise micrográfica pelo autor. O banho era mantido líquido até estabilização do teor de carbono. A amostra foi mantida em banho de HF até todo o tubo de quartzo ser consumido, e após limpeza foram enviadas para análise na empresa Elkem Solar, que possui experiência na análise de Si em baixos teores.

O fato de Dalaker⁽²⁵⁾ trabalhar com uma amostra retirada diretamente do líquido evita a influência da interface Si/cadinho, eliminando a necessidade de um pós-tratamento para remoção da camada formada no contato e também evita a perda de carbono por partículas que eventualmente nucleariam e permaneceriam nesta interface. Estes foram os problemas encontrados nos trabalhos de Scace e Slack⁽²⁷⁾ e Oden e McCune⁽²⁶⁾.

Devido aos cuidados experimentais, os resultados de Dalaker⁽²⁵⁾ serão utilizados como base para definição dos limites de solubilidade de carbono em silício, que são expressos pela Equação 6.

$$C(\%) = 482,54 \cdot \exp\left(-\frac{18897}{T}\right) \quad (6)$$

onde $C(\%)$ é a solubilidade de carbono, em porcentagem mássica, em silício na temperatura T , dada em Kelvin.

Considerando a solubilidade do carbono na temperatura de fusão do silício (65 ppm), pode-se esperar que a maior parte do carbono presente no SiGM esteja combinado em partículas precipitadas de SiC. Desta forma, as estratégias para remoção de C devem considerar tanto o C na forma de SiC quanto o C dissolvido no metal. Os métodos já reportados na literatura para remoção de C são: filtragem, decantação, solidificação direcional e oxidação. Nos próximos itens, os trabalhos que aplicaram estes métodos serão discutidos.

3.2.1 Oxidação

A remoção do C dissolvido no silício pode ser realizada por um processo de oxidação, que seria executado após as etapas de remoção do carbono precipitado na forma de SiC. No entanto, deve-se considerar que, em um processo de oxidação, o Si também pode ser oxidado. A Figura 4 mostra as curvas de energia livre de Gibbs para as reações de oxidação de C e Si puros. Verifica-se que o C só oxida em presença de Si a partir de $\sim 1700^\circ\text{C}$. Como o C estará diluído no Si, sua atividade será rebaixada, deslocando sua curva de energia livre para a direita, aumentando a temperatura mínima para oxidá-lo. Por outro lado, se considerarmos que é possível reduzir a pressão parcial de CO (p_{CO}) do sistema, seria possível deslocar a curva de oxidação do carbono para a esquerda, favorecendo sua remoção.

O sistema para oxidação do carbono em silício deve, portanto, trabalhar a temperaturas maiores que 1500°C, contemplar uma fonte de oxigênio e uma maneira de diminuir a p_{CO} do sistema. A fonte usual de oxigênio é a sílica, pois proporciona manter o silício saturado em oxigênio. No entanto, a injeção de um gás oxidante (O_2 p.ex.) também é viável. E por último a diminuição da p_{CO} se daria por injeção de gás inerte no banho e/ou vácuo.

Figura 4. Curvas de ΔG_0 para as reações de oxidação do C e do Si puros.

Sakaguchi e Maeda⁽²⁸⁾, utilizaram um sistema de baixa pressão (10^{-3} atm) a 1500°C, e estudaram a remoção de C para teores iniciais de 50 a 1200 ppm de C no Si em cadinho de sílica. Estes ensaios foram conduzidos em três diferentes condições: primeiramente somente fundindo o silício dentro do cadinho de sílica, em seguida com adição de sílica na superfície do banho e por último com adição de sílica e injeção de argônio na superfície do banho. A Figura 5 mostra os resultados obtidos nas três diferentes condições.

Figura 5. Teor de C no Si metálico em função do tempo para ensaios de oxidação em diferentes condições. (a) Somente fusão em cadinho de sílica e (b) ensaios com adição de sílica na superfície do banho (i e ii) e com injeção de Ar (iii).⁽²⁸⁾

Para a primeira condição os autores obtiveram uma diminuição dos teores iniciais para uma faixa entre 100 e 200 ppm e não houve mais alteração, mesmo com maiores tempos de tratamento. Segundo os autores, a geração de SiO criava uma zona de baixo teor de O na superfície do banho, reduzindo a possibilidade de oxidação do C. Devido a isso, sílica foi adicionada na superfície para suprir o banho de O, evitando a formação desta zona de baixo teor de O. No entanto, não houve alteração de comportamento deste caso em relação ao primeiro.

É possível que a p_{CO} do sistema não fosse baixa o suficiente para oxidação de carbono, de forma que as reduções de teor de C observadas estejam associadas a outras causas. Uma possibilidade é a precipitação do C na forma de SiC e a adesão das partículas às paredes do cadinho⁽²⁹⁾. Isto porque, a remoção de C só foi observada nos ensaios cujos teores iniciais estavam acima da faixa de 100 a 200 ppm, que está próxima do limite de solubilidade a 1500°C, conforme observa-se na Figura 3. A remoção de carbono a baixos teores (~5 ppm) somente ocorreu para a terceira condição com a injeção de argônio, que é a medida para diminuição da p_{CO} do sistema, mostrando que as condições iniciais não eram propícias para oxidação de carbono.

Ikeda e Maeda⁽³⁾ realizaram um tratamento de purificação de silício em um forno de feixe de elétrons, objetivando a remoção de P. Uma vez que o tratamento é realizado sob vácuo, a remoção de C também pode ser facilitada. O metal foi fundido sobre uma concha

de cobre. Os gases O_2 e Ar foram injetados na superfície do banho e também houve adição de sílica. Os resultados para os ensaios sem injeção de gás ou adição de sílica mostraram redução dos teores de C de 150-180 ppm para 20 ppm. É possível que esta redução dos teores possa ser resultado de uma segregação na solidificação do banho associada a uma amostragem não representativa, uma vez que não há uma fonte de oxigênio. Os ensaios com injeção de O_2 mostraram rápido declínio inicial no teor de C, mas os teores finais obtidos são semelhantes aos obtidos sem injeção deixando dúvidas sobre a confiabilidade do método.

Baba et al ⁽³⁰⁾ utilizaram um forno de plasma para estudos da purificação do Si. O objetivo dos experimentos era a remoção de B e C, utilizando injeção de Ar e H_2O . A atmosfera interna do forno era Ar à pressão de 1 atm. A vantagem do forno a plasma são as temperaturas alcançadas, que usualmente ultrapassam os $2000^{\circ}C$, facilitando a remoção de carbono. Os resultados obtidos mostraram que quanto maior o teor de H_2O no gás injetado maior a velocidade de remoção de C. Para os experimentos em questão atingiu-se um teor final de ~20ppm de C no silício partindo de 100 ppm.

3.2.2 Filtragem:

A filtragem é uma técnica muito utilizada na indústria de fundição para retenção de inclusões. Existem dois tipos de filtros cerâmicos: os filtros retos e os filtros espuma que possuem cavidades irregulares. Os mecanismos de filtragem se dividem em filtragem por bolo e filtragem em leito. Na filtragem por bolo as partículas a serem filtradas são maiores que as cavidades do filtro e são retidas sobre o mesmo, acontecendo para ambos os tipos de filtro. Já para a filtragem em leito, a retenção ocorre por adesão das partículas à parede interna do filtro, e ocorre principalmente nos filtros espuma devido ao formato das cavidades. Dessa forma uma ampla faixa de tamanho de partícula é retida pelo filtro, desde partículas grandes que ficam retidas sobre o filtro até as pequenas que ficam retidas nas paredes internas.

Uma vez que existe uma dispersão nos tamanhos das partículas de SiC, os filtros espuma são mais adequados. Um problema, no entanto é que este tipo de filtro dificulta o escoamento do metal, podendo entupir.

Alguns trabalhos foram realizados buscando remover carbono do banho de silício por filtragem. Sakaguchi e Maeda ⁽²⁸⁾ utilizaram diversos materiais e formas de elementos filtrantes. O silício utilizado continha inicialmente 100 ppm de C. Filtros de sílica de diversos formatos foram testados: tubos, esferas e funis. Para o caso dos tubos, o metal

foi fundido acima de um conjunto de tubos posicionados na vertical. O líquido escoava para dentro dos tubos de forma que os precipitados iam aderindo às paredes. Os tubos possuíam 6,5 mm de diâmetro interno e 40 mm de altura. Após o escoamento o metal solidificava dentro do tubo. A concentração de C no Si antes e após a filtragem em tubos de sílica reduziu de 100 para 50 ppm. Segundo os autores, a alteração do formato do filtro para funis ou esferas de sílica não trouxe diferenças significativas.

Ciftja ⁽¹²⁾ realizou um estudo da filtragem de inclusões presentes no Si descartado no processo de cristalização para produção de células solares. Este Si possuía quantidades relativamente grandes de precipitados de SiC e Si₃N₄. Os filtros utilizados foram de carbono e de SiC, ambos do tipo espuma. As partículas de Si₃N₄, por possuírem tamanhos maiores, ficaram, em sua maioria, retidas na parte superior do filtro formando um bolo de partículas. As partículas de SiC, por outro lado, são filtradas principalmente pela adesão às paredes do filtro durante o escoamento. A filtragem com filtros de SiC apresentou boa eficiência. No caso do filtro de carbono houve a formação de carbetos de silício pela reação do silício com o carbono do filtro, reduzindo a eficiência da filtragem.

3.2.3 Decantação

A densidade do SiC (3,1 g/cm³) é maior que a do Si metálico líquido (2,6 g/cm³) a 1414° ^(29; 31) o que permite retirar estas partículas do banho por decantação. Conforme citado anteriormente, a tecnologia SOLSILC ⁽⁵⁾ trabalha com matérias-primas de alta pureza no forno de redução, de forma que o principal contaminante do silício é o carbono. Neste caso, a decantação de partículas de SiC é utilizada na primeira etapa para remoção de carbono. Ao sair do forno de redução o metal é resfriado controladamente até temperaturas próximas da temperatura de solidificação do silício, para precipitação da maior parte do C dissolvido na forma de partículas de SiC. Após esta etapa, o metal é mantido em temperatura relativamente baixa para que ocorra a decantação dessas partículas. Por último existe uma etapa de oxidação do C dissolvido por injeção de gás inerte. No entanto, a etapa de injeção não costuma ser necessária, segundo Geerlings et. al. ⁽⁵⁾.

Dentro do conceito do processo SOLSILC, Geerlings et al. ⁽⁵⁾ obtiveram Si com teores próximos de 60 ppm após o tratamento de decantação e 5 ppm após oxidação, partindo de um material com 350 ppm, conforme mostra a Figura 6. Outros detalhes do experimento não foram revelados. Øvrelid et al. ⁽⁶⁾ realizaram testes de decantação de SiC em Si contendo inicialmente 700 ppm de C. Após tratamento o teor obtido foi menor que

50 ppm. No entanto, os autores não informaram detalhes do processamento, como as características do material de partida, dimensões do reator, temperatura e tempo de processamento.

Figura 6. Variação do teor de C ao longo do tempo de tratamento. Primeira parcela relativa à decantação até aproximadamente 5h e segunda parcela relativa à oxidação ⁽⁵⁾.

Çiftja ⁽¹²⁾ também realizou um estudo da decantação de partículas de SiC em Si contendo 700 ppm de carbono. No entanto, após a etapa de decantação o banho passava por uma etapa de solidificação direcional de forma que parte das partículas de SiC eram empurradas pela frente de solidificação para as regiões superiores do lingote. Devido a esta condição, não foi possível avaliar a eficiência da decantação. Conforme se observa na Figura 7, o teor de carbono ao longo da altura do lingote mostra um perfil diferente do esperado para decantação, uma vez que a maior concentração está no topo.

Figura 7. Perfil de teor de C em Si após o ensaio de decantação seguido de solidificação direcional. ⁽¹²⁾

3.2.4 Solidificação Direcional

A solidificação direcional é uma operação estudada para o refino de SiGM para produção de SiGS, pois a maioria dos elementos metálicos dissolvidos possuem coeficiente de partição relativamente pequenos, favorecendo sua segregação para o último líquido a solidificar ⁽⁸⁾. No entanto, para o carbono presente principalmente na forma de SiC este mecanismo não é eficiente. A movimentação da interface sólido/líquido pode causar o empurramento de partículas presente no líquido de forma a segrega-las para a última região a solidificar, purificando as demais regiões do material ⁽¹⁶⁾. Sendo assim, apesar de não se valer dos mesmos mecanismos para remoção de elementos metálicos, a solidificação direcional pode ser utilizada para remoção de C.

Soiland ⁽³²⁾ estudou a geração de SiC durante a solidificação de SiGS para produção de células solares. A autora também observou uma concentração de partículas no topo do lingote muito mais acentuada que nas demais regiões indicando a presença de um mecanismo de macrossegregação destas partículas. O mecanismo proposto pela autora é o empurramento de partículas de SiC pela interface sólido/líquido.

Utilizando o modelo de Stefanescu et. al. ⁽¹⁷⁾, a autora calculou a velocidade crítica de empurramento das partículas de SiC pela interface sólido-líquido durante a solidificação de Si (Figura 8). Na velocidade média de avanço da frente de solidificação utilizada nos ensaios (linha tracejada), partículas de até 1000 μm de raio seriam empurradas, que é um tamanho uma ordem de grandeza maior que as partículas encontradas.

Figura 8. Velocidade crítica de empurramento de partículas de SiC pela interface sólido-líquido do Si calculada por Soiland ⁽³²⁾ utilizando o modelo de Stefanescu et. al ⁽¹⁷⁾.

A remoção de carbono via solidificação direcional também foi estudada por Mühlbauer et. al ⁽¹¹⁾ que procederam ensaios em forno de solidificação do tipo Bridgman em que o cadinho contendo o metal era retirado da zona quente a uma velocidade controlada. Na base do cadinho estava montado um sistema que extraía calor, de forma a criar um gradiente térmico axial no banho. Os parâmetros analisados foram a velocidade de extração, que variou entre 1,5 e 33 $\mu\text{m/s}$, e as dimensões dos cadinhos de grafita.

Juntamente com os testes, os autores ⁽¹¹⁾ modelaram o sistema quanto ao perfil térmico e à convecção natural no banho. O resultado desta modelagem mostrou que, no início, há um fluxo convectivo que na parede do cadinho é direcionado verticalmente para cima e no centro do banho para baixo. Dependendo das condições do ensaio, este fluxo é mantido por todo o puxamento, que é, segundo os autores, o fato responsável por impedir que as partículas de SiC sejam aprisionadas no sólido. Os autores não apresentaram nenhum dado de perfil de composição do lingote, dificultando a análise em relação à eficiência dos tratamentos. Não foram mostradas as micrografias das regiões livres de SiC e não foi discutida a interação entre a interface sólido-líquido e as partículas de SiC.

A análise apresentada sobre a remoção do carbono contido no Si mostrou que as quatro operações (filtragem, decantação, solidificação e oxidação) possuem potencial para remoção de C. Os estudos relativos à decantação e à solidificação são superficiais, com pouco detalhamento dos fenômenos envolvidos e das condições experimentais utilizadas, mostrando uma lacuna. Nos próximos itens estão apresentados em detalhes os princípios fundamentais relacionados às etapas de remoção do C contido no Si através dos processos de decantação de partículas de SiC e da solidificação direcional controlada, que são os processos estudados no presente trabalho.

3.3 Mecanismos da decantação de partículas sólidas em meio líquido

O fenômeno da movimentação de partículas sólidas dentro de um líquido resultante da ação da força gravitacional e de empuxo sobre estas partículas é definido como decantação, para movimentos descendentes, e flotação, para movimentos ascendentes. O sentido do movimento é dependente da diferença de densidade entre a partícula e o líquido. Sendo a densidade da partícula maior que a do líquido, a mesma decanta. Caso contrário, flota.

Quando imersa em um fluido, uma partícula sólida sofre a ação de pelo menos três forças: a força de arraste, a força gravitacional e a força de empuxo. A força de arraste é uma força resultante da interação do líquido com a partícula e existe apenas quando a

partícula tem movimento relativo ao fluido e tem a mesma direção e sentido da velocidade do fluido ⁽³³⁾. A resultante da adição das forças de empuxo e gravitacional pode ser calculada por:

$$F_g = V(\rho_s - \rho)g \quad (7)$$

onde, V é volume da partícula, ρ_s a densidade da partícula, ρ a densidade do líquido e g a aceleração da gravidade.

Nos sistemas líquido/partícula convencionais da metalurgia, p.ex. inclusões em aço, o equilíbrio das forças é rapidamente atingido, e consequentemente a velocidade da partícula passa a ser constante.

Uma vez que a força F_g já é conhecida, resta quantificar a força de arraste para determinação da velocidade de decantação de uma partícula. Inicialmente, os modelos para realização desta análise baseiam-se em uma única partícula decantando em um líquido de extensão infinita, de forma que não haja influência da interação com outras partículas ou com a parede do recipiente contendo o líquido.

A força de arraste, F_d , é definida como:

$$F_d = \frac{1}{2}\rho A v^2 C_d \quad (8)$$

onde, ρ é densidade do líquido, A a área da partícula projetada em um plano normal à direção de movimento, v a velocidade de decantação e C_d o coeficiente de arraste.

Considerando que o equilíbrio de forças tenha sido atingido, $F_d = F_g$, obtêm-se uma relação entre o coeficiente de arraste e a velocidade da partícula, v_0 , definida como velocidade terminal.

$$C_d = \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \frac{4gD}{3v_0^2} \quad (9)$$

onde D é o diâmetro da partícula.

A Eq. (9) geralmente apresenta duas incógnitas, C_d e v_0 . Desta forma, para que a velocidade de decantação, v_0 , fosse determinada, diferentes modelos foram propostos para o cálculo do coeficiente de arraste, C_d , em diversos regimes de escoamento, formatos de partículas e considerando outros efeitos. O modelo mais comumente conhecido e utilizado é o modelo de Stokes, desenvolvido para um regime de escoamento do líquido ao redor da partícula do tipo Stokes, também conhecido como "*creeping flow*".

Este regime existe quando número de Reynolds⁴(Re) é menor que 1. Nestas condições C_d , F_d e v_0 são calculados como abaixo:

$$C_d = \frac{24}{Re} = \frac{24\mu}{D.v.\rho} \quad (10)$$

$$F_d = 3.\pi.\mu.D.v \quad (11)$$

$$v_0 = \frac{D^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu} \quad (12)$$

onde μ é a viscosidade dinâmica do líquido.

Cheng⁽¹³⁾ propôs uma fórmula geral para o coeficiente de arraste aplicável para todos os casos onde $Re < 2 \times 10^5$. Além disto, o autor comparou outras fórmulas apresentadas por outros autores. Todas estas equações foram determinadas empirica ou semi-empiricamente, inclusive a proposta por Cheng⁽¹³⁾ mostrada abaixo:

$$C_d = \frac{24}{Re} (1 + 0,27Re)^{0,43} + 0,47[1 - \exp(-0,04Re^{0,38})] \quad (13)$$

A primeira constante desta equação foi baseada na lei de Stokes e, portanto, tem seu valor igual a 24. Sendo assim, para Re tendendo a zero, o modelo tende ao modelo de Stokes. As demais foram definidas para ajustar os dados experimentais⁽¹³⁾.

As equações apresentadas para o cálculo do coeficiente de arraste foram desenvolvidas para partículas isoladas decantando em um fluido de extensão infinita. Em termos práticos, esta condição significa que a partícula sólida deve estar a uma distância de pelo menos dez vezes o seu diâmetro em relação a outras superfícies sólidas, sejam estas a superfície de partículas vizinhas ou as paredes do recipiente.

Em situações reais, a quantidade de partículas presentes no banho limita estas condições e o efeito de partículas vizinhas no coeficiente de arraste ou na velocidade de decantação deve ser considerado.

Em sistemas multipartículas a decantação se procede conforme mostra a Figura 9⁽¹⁴⁾. Inicialmente as partículas encontram-se uniformemente distribuídas no líquido (região B). Com o movimento de decantação, uma região livre de partículas se forma no topo do recipiente (região A). Simultaneamente, começam a se formar duas regiões de densidade de partículas maior na base do recipiente (regiões C e D). A região D engloba partículas que já decantaram e estão imóveis, possuindo a densidade de um leito empacotado. A região C possui uma densidade que varia entre as densidades das regiões D e B. Com o

⁴ $Re = \frac{D.v.\rho}{\mu}$

passar do tempo, as regiões A e D aumentam de tamanho e as regiões B e C desaparecem.

Figura 9. Posição das diferentes frentes de decantação de um sistema multipartículas. A é a região livre de partículas; B é a região de concentração inicial de partículas; C é uma região de concentração intermediária entre a inicial, B, e a final na região inferior, D. ⁽¹⁴⁾

Richardson e Zaki ⁽¹⁵⁾ desenvolveram, através de análise dimensional e adequação a dados experimentais, uma relação entre a velocidade de decantação de uma única partícula isolada, v_0 , e desta partícula em um sistema multipartículas, v_c , como indicado abaixo

$$\frac{v_c}{v_0} = \theta_L^n \quad (14)$$

onde θ_L a fração de líquido no sistema.

O expoente n da Equação 14 é função do número de Reynolds, Re , e da relação entre o diâmetro da partícula, D , e o diâmetro do recipiente, D_R . Abaixo estão as expressões correlacionando estes parâmetros ⁽¹⁵⁾:

$$\begin{aligned}
n &= 4,65 + 19,5 \frac{D}{D_R} & Re < 0,2 \\
n &= \left(4,35 + 17,5 \frac{D}{D_R}\right) Re^{-0,03} & 0,2 < Re < 1,0 \\
n &= \left(4,45 + 18 \frac{D}{D_R}\right) Re^{-0,1} & 1,0 < Re < 200 \\
n &= 4,45 Re^{-0,1} & 200 < Re < 500 \\
n &= 2,39 & Re > 500
\end{aligned} \tag{15}$$

Em um sistema multipartículas em decantação, o escoamento de líquido no sentido contrário ao da decantação é dificultado em comparação ao caso de uma partícula isolada. Isto ocorre porque existe uma maior superfície de contato com as partículas sólidas, resultando em uma maior força agindo no fluido e impedindo o seu escoamento. Da mesma forma, se o diâmetro das partículas for comparável ao diâmetro do recipiente, o escoamento do líquido também é dificultado⁽¹⁵⁾.

Levando o sistema para fração de líquido próxima de 1, a equação de Richardson e Zaki⁽¹⁵⁾ reduz-se ao modelo para uma partícula isolada decantando em líquido infinito, como esperado. O modelo para partícula isolada pode ser o de Stokes ou algum outro, como o de Cheng⁽¹³⁾.

Hanumanth et. al.⁽¹⁴⁾ utilizaram a equação de Richardson e Zaki⁽¹⁵⁾ e desenvolveram um modelo baseado na aplicação das equações de conservação de massa e momento às frações de sólido e líquido separadamente para prever as frentes de decantação indicadas na Figura 9. As equações finais do modelo, apresentadas abaixo, foram solucionadas numericamente:

$$\frac{\partial \theta_S}{\partial t} + \frac{\partial (v_S \theta_S)}{\partial x} = 0 \tag{16}$$

$$\frac{\partial v_S}{\partial t} = -v_S \frac{\partial v_S}{\partial x} + \left(1 - \frac{\rho}{\rho_S}\right) g - \frac{18\mu(1-\theta_S)^{-3,65}}{\rho_S D^2} v_S = 0 \tag{17}$$

onde, v_S é a velocidade de decantação das partículas sólidas e θ_S a fração de sólido.

A partir destas equações, foi possível obter o perfil de velocidades e de fração de sólido ao longo da altura e do tempo. Com isso é possível verificar a posição da frente de decantação, que é a interface entre a região limpa e a região contendo partículas em movimento.

3.4 Interação entre partículas sólidas e a interface sólido/líquido

Durante a solidificação de um metal, o encontro da interface sólido/líquido com uma partícula sólida pode causar a incorporação desta partícula no sólido ou o empurramento da mesma para o líquido. Este fenômeno pode ser observado esquematicamente na Figura 10, para diferentes formas da interface sólido-líquido durante a solidificação. Na literatura de língua inglesa os termos utilizados são "*pushing*" para empurramento, "*engulfment*" para incorporação e "*entrapment*" para aprisionamento. A diferença entre os dois últimos se dá pelo local em que a partícula fica aprisionada: no primeiro, a partícula é imobilizada e incorporada ao interior do sólido logo após a passagem da interface sólido-líquido; no segundo, a partícula é empurrada para as regiões líquidas intercelulares e interdendríticas, ficando aprisionada no interior de uma rede de ramificações sólidas. No caso da ocorrência de incorporação, as partículas estarão uniformemente distribuídas no sólido; no caso de empurramento, haverá segregação das partículas para as últimas regiões a solidificar.

Figura 10. Possibilidades de interação entre uma partícula e a interface sólido/líquido para diferentes tipos de interface sólido-líquido: plana, celular, celular dendrítica e equiaxial ⁽¹⁶⁾.

Diversos autores reportaram a velocidade da frente de solidificação como o fator determinante para a transição entre os mecanismos de empurramento e incorporação (TEI). Esta transição ocorre em uma velocidade crítica, acima da qual existe incorporação, e abaixo da qual existe empurramento ^(16; 17; 18; 19). A velocidade crítica (v_{cr}) pode ser definida de acordo com uma lei de potência em função do raio da partícula, R_p , da seguinte forma ⁽¹⁶⁾:

$$v_{cr} = M \cdot R_p^m \quad (18)$$

onde, M é uma constante do material e m (< 0) o expoente.

A partir da equação 18 é possível observar que, quanto maior o raio da partícula, menor será a v_{cr} , ou seja, menor deve ser a velocidade da interface sólido-líquido para que a partícula seja empurrada e mantida no líquido.

A fenomenologia por trás deste comportamento de uma partícula sólida frente à interface sólido/líquido é descrita por um balanço de forças atuando na partícula, que está mostrado na Figura 11. As forças presentes são F_g , já definida anteriormente como a resultante das forças peso e de empuxo; F_L e F_d são as forças de sustentação e de arraste, respectivamente, geradas pelo movimento relativo do fluido em relação à partícula e F_I é a força tipicamente repulsiva exercida pela interface sólido-líquido, que se move a velocidade V_{SL} . A velocidade do fluido V_L é considerada paralela à interface, desprezando-se possíveis componentes na direção perpendicular, possivelmente causadas por diferenças entre as densidades do sólido e do líquido. Desta forma, a força de sustentação será sempre perpendicular a interface.

Figura 11. Forças atuando em uma partícula nas proximidades da interface sólido/líquido. ⁽¹⁶⁾

A força F_g já foi mencionada no item 3.3 e mantém a mesma definição. A força de arraste, F_d , é resultante do atrito na superfície de contato entre a partícula e o líquido, e possui direção e sentidos iguais aos da velocidade do líquido em relação à partícula. A força de sustentação, F_L , tem origem no gradiente de velocidades do líquido na direção perpendicular à interface. A força F_I , da interação com a interface, não possui origem estabelecida, havendo diversos modelos para a sua origem, como, por exemplo nas forças de Van der Waals entre a interface e a partícula ou na variação da energia de superfície do sistema líquido/partícula/sólido ⁽¹⁶⁾.

Considerando o movimento convectivo do líquido com velocidade V_L , e a movimentação da interface com velocidade V_{SL} , o comportamento da partícula pode ser governado pela interação com a interface ou pelo fluxo de líquido, conforme mostrado na Tabela 2. Quando a velocidade do líquido é relativamente grande, as forças decorrentes de sua interação com a partícula, que são as de arraste e de sustentação, são muito maiores do que a força peso ou a força de interação com a interface. Neste caso, a resultante entre as forças de arraste e sustentação aponta para fora do sólido, carregando a partícula para longe da interface e não permitindo os efeitos de incorporação ou aprisionamento, mantendo a partícula no líquido em um efeito semelhante ao de empurramento. Como resultado obtém-se a segregação de partículas para o último líquido a solidificar.

Tabela 2. Influência da velocidade da interface e da convecção do banho no comportamento de uma partícula sólida. ⁽¹⁶⁾

Convecção no banho	Velocidade da interface	Principal influência	Comportamento
Nula ou pequena	Baixa	Interação com a interface	Empurramento
Nula ou pequena	Alta	Interação com a interface	Incorporação
Grande	Qualquer	Fluxo de líquido	Não há interação entre a partícula e a interface – segregação

Quando a velocidade do fluido diminui suficientemente, as partículas terão a oportunidade de entrar em contato com a interface, onde os mecanismos de interação descritos podem ocorrer. A quantificação da velocidade crítica de avanço da interface para a ocorrência de incorporação, passa pelo equilíbrio de forças da Figura 11 que foi tratado nos modelos mostrados abaixo.

Stefanescu et al. ⁽¹⁷⁾ determinaram a velocidade crítica de TEI, em estado estacionário, baseando-se em uma adequação do equilíbrio de forças na partícula com a influência das condutividades térmicas da partícula. As forças atuantes na partícula consideradas foram a força de arraste F_d , e a força repulsiva, F_l . Esta última sendo função da variação de energia de superfície do sistema, $\Delta\sigma$, que por sua vez é função da distância entre a interface e a partícula, x , da distância interatômica no líquido, d_0 , e de $\Delta\sigma_0$. $\Delta\sigma_0$ é a mudança de energia de interface entre o estado no qual a partícula toca o sólido e o estado exatamente anterior, no qual entre a partícula e a interface existe somente uma camada de átomos, e portanto, a espessura desta camada é igual a distância interatômica no líquido, d_0 . A relação entre estes parâmetros está mostrada na equação 19.

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \left(\frac{d_0}{x}\right)^n \quad \text{com} \quad \Delta\sigma_0 = \sigma_{SP} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LP}) \quad (19)$$

onde, σ é a energia de superfície nas interfaces indicadas pelos índices S, L e P que se referem a sólido, líquido e partícula, respectivamente, e n é um expoente com valores entre 2 e 7.

A transferência de calor através da partícula, controlada pela sua condutividade térmica, pode causar ou não o crescimento de uma perturbação na interface sólido-líquido, conforme mostrado na Figura 12. A formação de uma depressão (Figura 12-b) ou de uma elevação (Figura 12-c) mudam a distância x entre a partícula e a interface, alterando o módulo da força repulsiva.

A partir destas considerações os autores chegaram à seguinte equação para a velocidade crítica de TEI:

$$v_{cr} = \frac{\Delta\sigma_0 d_0}{6(n-1)\mu r} \left(2 - \frac{k_P}{k_L}\right) \quad (20)$$

onde μ é a viscosidade do banho, r é o raio da partícula, k_P e k_L são as condutividades térmicas da partícula e do líquido respectivamente.

Figura 12. Formato da interface em função da diferença de condutividade térmica entre a partícula e a matriz: (a) Condutividade térmica da partícula (k_P) igual a da matriz (sólido, k_S , e líquido, k_L), (b) k_P maior que k_S e k_L gerando maior fluxo de calor pela partícula acarretando na formação de uma depressão na interface e (c) k_P menor que k_S e k_L gerando maior fluxo de calor pela partícula acarretando na formação de uma elevação. ⁽¹⁸⁾

Bolling e Cissé ⁽¹⁸⁾ consideraram o regime estacionário, assumindo consequentemente um equilíbrio dinâmico da partícula, e modelaram a força de arraste na partícula provocada pelo escoamento do líquido. Não há a indicação de uma força repulsiva entre a interface e a partícula. Para solução do sistema os autores tomaram o valor máximo da força de arraste. A determinação do valor máximo desta força foi feita considerando a

porção da interface logo abaixo da partícula como sendo uma esfera de raio R/α ($\alpha < 1$), onde R é o raio da partícula.

Han e Hunt ⁽¹⁹⁾ desconsideraram a interação entre a partícula e a interface e propuseram que o empurramento da partícula ocorria pela ação do fluxo de líquido paralelo a interface fazendo a partícula rolar por cima desta interface, mesmo após a formação de uma rasa depressão. Desta forma, acima de um dado valor de velocidade do líquido paralela a interface a partícula seria empurrada.

Em todos os modelos propostos, independente das interações consideradas, quanto menor a velocidade de avanço da interface sólido/líquido maior a probabilidade do empurramento das partículas ocorrer e, portanto, maior a intensidade da macrossegregação destas partículas para a região onde o último líquido solidifica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos realizados foram idealizados de forma a analisar a formação da macrossegregação de C no Si metálico durante a solidificação direcional ou decantação de partículas de SiC. Acredita-se que a macrossegregação formada durante a solidificação direcional seja causada principalmente pelo transporte de partículas de SiC pela interface sólido-líquido em movimento. Desta forma, as condições experimentais foram planejadas para afetar os mecanismos de decantação das partículas de SiC e de sua interação com a interface sólido-líquido.

Estes mecanismos ocorrem simultaneamente com importâncias relativas diferentes dependendo das condições experimentais. Eles causam um transporte de partículas em movimentos de sentidos opostos e, portanto, podem ser concorrentes na formação da macrossegregação de C. A interação com a interface e o fenômeno de empurramento de partículas podem resultar em um movimento ascendente de forma que os precipitados se concentrarão no topo do lingote. O mecanismo de decantação, por outro lado, resulta em um movimento descendente dos precipitados, concentrando-os na base do lingote.

A velocidade de solidificação e o tempo de decantação são variáveis que afetam a importância destes dois mecanismos e, portanto, foram escolhidas para o presente estudo. Conforme mostrado anteriormente, a macrossegregação de partículas de SiC causada pelo empurramento durante a solidificação é beneficiada por menores velocidades de avanço da interface sólido-líquido, ocasionando maiores tempos de processo. De forma análoga, uma maior macrossegregação causada pela decantação das partículas de SiC será beneficiada por um maior tempo de permanência do banho líquido a alta temperatura.

Do ponto de vista da definição de um processo para eliminação do C, causando um refino do Si, dois parâmetros importantes são a extensão da região refinada do lingote e o tempo necessário para a formação desta região. A velocidade de solidificação e o tempo de decantação são variáveis que também afetam estes parâmetros. Portanto, as variáveis escolhidas para o presente estudo, a saber, a velocidade de solidificação e o tempo de decantação, são importantes tanto para os mecanismos fundamentais de macrossegregação como para os parâmetros de importância tecnológica.

Os experimentos realizados buscam dar luz a questões apresentadas e também avaliar pontos mais fundamentais relativos à transferência de calor, o formato da interface sólido/líquido e a macro e micro estrutura dos lingotes obtidos. Uma vez que o foco do

trabalho está na macrossegregação de C, o efeito de outras impurezas foi minimizado utilizando-se o silício de grau eletrônico previamente contaminado com carbono como matéria-prima para os experimentos.

4.1 Materiais

A matéria-prima utilizada nos experimentos foi o SiGE, cuja composição está mostrada na Tabela 3, posteriormente contaminado com carbono através do procedimento descrito no próximo item. Durante os ensaios, o Si líquido solidificou em um molde formado por quartzo solar, fornecidos pela empresa Qsil e de composição mostrada na Tabela 4.

Tabela 3. Composição de SiGE utilizado nos ensaios de contaminação. Valores em ppb.

P	B	C	Fe	Ni	Cr	Cu	Na
≤ 0,33	≤ 38	≤ 86	≤ 2,0	≤ 0,50	≤ 0,50	≤ 1,0	≤ 2,0

Tabela 4. Teores máximos de impureza contidos no quartzo dos cadinhos utilizados. Valores em ppm.

Al	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mn	Na	Ni	Ti	Zr	OH
20	1,5	0,05	0,05	1	1,5	1,5	0,1	1,5	0,02	2	2,7	45

4.2 Metodologia de contaminação com carbono do silício grau eletrônico

Os ensaios de contaminação com carbono, definidos como carburação do Si, foram realizados pela fusão do SiGE em um cadinho de grafite tipo AGX®⁵, de forma a dissolver o carbono da parede do cadinho no SiGE líquido. Este carbono solubilizado precipitaria na forma de SiC durante o resfriamento do banho. Conforme mostrado na equação 6, o teor de carbono dissolvido no silício aumenta com o aumento da temperatura. Objetivando uma fração volumétrica final de pelo menos 1%, o teor necessário de carbono a ser solubilizado é de 4000 ppm, o que implica numa temperatura de 2400°C. Desta forma o forno de plasma foi escolhido para realização desta operação por ser possível atingir temperaturas desta ordem de grandeza. Este forno trabalha com uma tocha por onde é injetado um gás ionizado por um arco elétrico e este gás transfere calor para o banho. Na região da tocha, a temperatura está acima de 3000°C. A temperatura do banho durante a

⁵ Marca registrada da GrafTech International Ltd.

fusão foi medida por um pirômetro óptico e injetou-se uma mistura de argônio (75%) e hidrogênio (25%) a uma vazão de 25 L/min.

Foram realizadas duas fusões nas mesmas condições para a carburação do banho para produzir material suficiente para os ensaios. Na primeira fusão 5,5 kg de silício foram fundidos e mantidos por 1 hora no interior do forno, porém ocorreu formação excessiva do gás SiO, reduzindo o rendimento. Posteriormente, 5,3 kg de silício foram fundidos e mantidos durante apenas 20 minutos. Após o período de contaminação o metal líquido foi vazado em lingoteiras cilíndricas de grafite recobertas internamente com nitreto de silício para evitar a aderência do metal com o molde. O molde utilizado está mostrado na Figura 13. Durante os ensaios foram retiradas amostras do líquido por sucção, com uma pipeta acoplada a um tubo de quartzo.

Figura 13. Lingoteira de grafite utilizada para produção de lingotes de silício carburado: (a) vista lateral e (b) vista superior.

Após desmoldagem, os lingotes de silício carburados eram lavados com água destilada para remoção de camadas de nitreto de silício aderidas na superfície. O material também passava por um banho de HF a 36% por 15 minutos para remoção de uma camada superficial eventualmente contaminada. Após limpeza, estes lingotes foram inseridos em um cadinho de quartzo para realização dos ensaios de solidificação direcional controlada e decantação, descritos abaixo.

4.3 Ensaios de solidificação direcional controlada e de decantação

Os experimentos de solidificação direcional e de decantação foram realizados em um forno de indução do tipo Bridgman com ambiente controlado (Figura 14 - a), localizado no

Laboratório Processos Metalúrgicos (LPM) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). O forno é composto de uma região quente, onde o metal é fundido e mantido líquido, e uma região fria onde ocorre a extração de calor para a solidificação. Na região quente há uma bobina de indução, no interior da qual é posicionado um susceptor de grafita de 300 mm de altura e 210 mm de diâmetro que promove o aquecimento do molde e da carga localizados no seu interior. Um isolamento da zona quente foi feito com mantas de grafite na parte inferior e com uma tampa de grafite isolante na parte superior do susceptor. O controle da temperatura foi realizado via termopar tipo C (W-5%Re e W-26%Re) inserido dentro da zona quente e posicionado 195 mm acima da base do susceptor.

Figura 14. Aparato experimental para obtenção dos lingotes: (a) forno do tipo Bridgman utilizado para os ensaios de solidificação direcional e decantação; (b) molde para conter o metal para montagem com cadinho de 30 mm de diâmetro. A montagem para cadinho de 80 mm é similar. Medidas em mm.

No interior do susceptor existe uma montagem que contém o molde onde o metal ficará alojado. Esta montagem foi apoiada em um pedestal metálico com a única função de sustentar e transferir o conjunto em movimento descendente e com velocidade

controlada da zona quente para a zona fria do forno, causando assim a solidificação. Na zona fria, a extração de calor durante a descida ocorre predominantemente pela a parede lateral do molde.

A montagem utilizada para conter o metal e o molde é composta de um tubo de quartzo de grau solar com uma extremidade aberta e outra fechada para exercer a função de molde, suportado externamente por uma casca de zirconita. Entre a casca de zirconita e o molde de quartzo, foi adicionado quartzo moído. Esta montagem (Figura 14 – b) visou dar rigidez mecânica ao molde de quartzo em temperaturas elevadas. Um tijolo refratário isolante de 2,5 cm de altura foi posicionado entre a base do molde de quartzo e o pedestal metálico, minimizando a extração de calor através da base. Uma tampa de refratário de alumina (Al_2O_3) foi apoiada na parte superior da casca de zirconita para evitar a queda de partículas de grafite no banho, conforme indicado na Figura 14 - a.

O procedimento de operação deste forno durante todos os experimentos inicia-se com o evacuamento da câmara e o aquecimento da zona quente. O evacuamento é mantido durante todo o período de aquecimento e a pressão se estabiliza em 10 Pa. Durante aquecimento a evolução da temperatura com o tempo medida pelo termopar de controle está mostrada na Figura 15. Todo o aquecimento é realizado com a montagem dentro do suscepter, com sua base alinhada à base do suscepter, conforme mostra a Figura 14 – a. Quando o sistema atinge 1500°C , a montagem é elevada 35 mm, mantendo-se dentro do suscepter, de forma a posicionar o metal dentro de uma zona isotérmica. Argônio ultrapuro (99,999%) é então injetado na câmara até a pressão de 0,7 atm (0,070 Mpa). Em qualquer experimento realizado, a temperatura na zona quente foi mantida sempre a 1500°C durante todo o tempo até o final de cada ensaio. O forno só era desligado após toda montagem do molde ter sido extraída e estar 20 mm abaixo da manta divisória entre a zona quente e a zona fria.

Figura 15. Perfil térmico de aquecimento do forno.

4.3.1 Ensaios de solidificação direcional controlada - planejamento experimental

Nos ensaios de solidificação controlada, o sistema era mantido estático a 1500°C por 20 minutos (molde menor) ou 1 hora (molde maior) para estabilização da temperatura antes do início da descida do pedestal. Após este período, a montagem que contém o molde com metal líquido era transferida em um movimento descendente da zona quente para a zona fria do forno em uma velocidade controlada. Esta velocidade de extração foi uma das duas variáveis investigadas nos experimentos de solidificação controlada. Foram escolhidas cinco velocidades de extração, a saber, 5, 10, 20, 40 e 80 $\mu\text{m/s}$, como apresentado na Tabela 5, que ilustra o planejamento experimental utilizado. A segunda variável foi o diâmetro interno do cadinho, com valores de 30 e 80 mm. O comprimento dos lingotes obtidos nestes ensaios variou entre 100 e 110 mm e o diâmetro entre 30 e 80 mm.

Tabela 5. Planejamento experimental utilizado nos ensaios de solidificação direcional.

Ensaio	T molde (°C)	Diâmetro interno do cadinho (mm)	Velocidade de extração ($\mu\text{m/s}$)	Altura extraída (mm)
S30-I	1500	30	~10000	120
S30-5			5	120
S30-10-20			10	20
S30-10-45			10	45
S30-10-70			10	70
S30-10*			10	120
S30-20			20	120
S30-40*			40	120
S30-80			80	120
S80-10		80	10	120
S80-80			80	120

*Ensaios onde o perfil térmico do forno foi medido.

Além dos cinco ensaios planejados para verificar o efeito da variação da velocidade de extração, alguns ensaios extras foram realizados. O ensaio S30-I objetivou a observação da condição inicial das partículas no banho logo após fusão, e por isso sua velocidade de extração foi alta a fim de gerar uma solidificação rápida que proporcione o congelamento da microestrutura, ou seja, eliminar o efeito de empurramento e decantação. Esta

velocidade é conseguida pela operação manual do sistema de descida do elevador e, portanto, o valor da velocidade é estimado.

Os ensaios S30-5 a S30-80 objetivaram a observação do comportamento dos carbonetos em diferentes velocidades de solidificação. Os ensaios S80-10 e S80-80 servirão de base de comparação com os ensaios S30-10 e S30-80 respectivamente, para verificação da influência do diâmetro do cadinho.

A fim de observar a macro e microestrutura dos lingotes ao longo da solidificação, ensaios interrompidos foram realizados seguindo a mesma metodologia detalhada anteriormente, no entanto após um dado período o lingote era extraído rapidamente com movimento manual do elevador gerando uma solidificação rápida da fração ainda líquida do lingote. Segundo este procedimento, geralmente é possível diferenciar a estrutura solidificada rapidamente daquela que já estava sólida imediatamente antes da extração rápida. Três ensaios interrompidos foram conduzidos para diferentes comprimentos de lingote no interior da região fria. Desta forma, a extração rápida foi realizada quando os lingotes estavam com os seguintes comprimentos abaixo do nível da região divisória entre zonas quente e fria: 20, 45 e 70 mm. Todos estes ensaios interrompidos foram conduzidos na velocidade de extração de 10 $\mu\text{m/s}$ antes do "congelamento", ou seja, da extração rápida.

Dois ensaios extras, a saber, S30-10 e S30-40, foram também conduzidos para determinar o perfil de temperaturas no interior do forno. Nestes ensaios foram instalados termopares ao longo da altura. Três termopares do tipo B (Pt-6%Rh e Pt-30%Rh) foram instalados dentro da zona quente, a 0 mm, 60 mm e 150 mm de altura em relação à base do susceptor, além do termopar tipo C de controle posicionado a 195 mm. Além disso, uma repetição do ensaio S30-10 foi realizada para medição da temperatura na zona fria. Dois termopares do tipo K (Chromel/Alumel) foram colocados 27 mm e 92 mm abaixo do susceptor, além de um termopar B a 60 mm acima do susceptor e do termopar C de controle a 195 mm acima do susceptor. As temperaturas na zona fria não foram medidas para o ensaio S30-40. A Figura 16 mostra um esquema da montagem utilizada, indicando todos os termopares. De acordo com a identificação da figura, no primeiro ensaio S30-10 e no S30-40 foram utilizados TP1, TP2, TP3 e TP4, e no segundo S30-10 TP1, TP3, TP5 e TP6. Vale salientar que TP3 está posicionado na mesma altura em que a base do molde de quartzo se encontra no início da extração.

Figura 16. Esquema de montagem de termopares para medida do perfil térmico do forno utilizado nos experimentos de solidificação direcional. Medidas em mm.

4.3.2 Ensaios de decantação - planejamento experimental

Durante os ensaios de decantação, após o período de estabilização a 1500°C, a montagem que continha o molde era mantida estática por um período de tempo determinado, para que houvesse a decantação das partículas de SiC. Após este período o aparato era extraído da zona quente para a zona fria rapidamente, em uma tentativa de "congelar" a estrutura, por um movimento manual descendente do pedestal, causando uma rápida solidificação.

A Tabela 6 mostra o planejamento experimental utilizado. Os tempos de espera para decantação foram baseados na lei de Stokes (eq. 12), assumindo uma altura de decantação de 100 mm. Para 6 horas, todas as partículas maiores que 3 μm de diâmetro decantariam do topo até a base do lingote e para 1 hora, apenas as maiores que 7,5 μm de diâmetro.

Tabela 6. Planejamento experimental utilizado nos ensaios de decantação.

Ensaio	T molde (°C)	Diâmetro interno do cadinho (mm)	Tempo de decantação (h)
D30-1	1500	30	1
D30-6			6

4.4 Ensaio preliminar para determinar a contaminação pela atmosfera do forno

O aparato experimental apresentado possui elementos de grafite, como o susceptor e mantas isolantes. Apesar da criação de uma atmosfera controlada no forno através de vácuo e posterior injeção de argônio, existe um teor de oxigênio residual. Este oxigênio, em contato com os elementos de grafite, pode resultar na formação de CO. Além disto, a manta de grafite utilizada como isolante na transição da zona quente para a zona fria do forno entra em contato com a parede externa da casca de zirconita que contém o molde e o metal. Alguma geração de CO também é esperada deste contato. Uma vez que o metal líquido está em contato com a atmosfera do forno durante os ensaios, é possível ocorrer uma contaminação com carbono através do CO presente nesta atmosfera.

Um ensaio preliminar foi realizado para verificar e quantificar esta contaminação. SiGE granulado de composição original (não carburado) foi utilizado em um ensaio seguindo os mesmos procedimentos descritos no item anterior para fusão do metal, incluindo a estabilização da temperatura em 1500°C. O metal foi mantido dentro da zona quente por 6 horas, sem a movimentação do molde. Após o término deste período, o forno foi desligado e o metal solidificou com a montagem no interior do susceptor. Desta forma, a análise da composição do lingote obtido neste ensaio deverá indicar a severidade da contaminação de carbono pela atmosfera do forno.

4.5 Metodologias de caracterização

4.5.1 Preparação e avaliação metalográfica

Para caracterização metalográfica as amostras foram cortadas ao meio na secção longitudinal. Uma das faces foi utilizada para observação da macroestrutura de grãos. Neste caso a face foi lixada em lixas de granulometria 240, 320 e 1200 mesh, pré-aquecida a 100°C e mergulhada em uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 33% por 3 minutos. A outra face foi utilizada para observação da microestrutura e foi preparada através de lixamento em lixas 240, 320 e 1200, e posterior polimento em sílica coloidal. Após preparação as amostras foram observadas em microscópio óptico da marca Nikon modelo Epiphot 200 e em microscópio eletrônico da marca FEI modelo Quanta 3D FEG (*Field Emission Gun*) equipado com análise de microsonda via raios-x, o EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*).

4.5.2 Análise química de carbono contido no silício

As amostras geradas para análise química são de dois diferentes tipos. O primeiro do ensaio de carburação no plasma. E o segundo são as amostras retiradas dos ensaios de solidificação e decantação. As amostras do ensaio de carburação no plasma foram separadas do tubo de quartzo e já passaram para o procedimento de limpeza. Os lingotes obtidos nos ensaios de solidificação e decantação foram primeiramente cortados ao meio em uma secção longitudinal, conforme descrito anteriormente. As amostras para análise química foram cortadas a partir de uma destas metades. Estes cortes foram realizados em secções transversais em diversas alturas. Uma camada de aproximadamente 5 mm foi retirada da superfície lateral dos lingotes cilíndricos para evitar influência destas regiões no resultado da composição química, conforme será explicado mais adiante nos itens 6.3 e 6.4.

A preparação de amostras para análise química é uma etapa crítica quando os elementos estão em teores relativamente reduzidos. No presente trabalho, onde se pretende obter o perfil de macrossegregação de carbono, deve-se evitar a contaminação que pode resultar do manuseio, contato com materiais orgânicos e poeiras. Para minimizar este efeito, foi estabelecido um procedimento, envolvendo preparação, limpeza e análise das amostras, listado a seguir:

- Todos os materiais e equipamentos utilizados na preparação (pinças, frascos e moinho) eram lavados em ultrassom, inicialmente dentro de um banho de álcool, e por último de acetona. Após esta lavagem, tudo era enxaguado com acetona grau analítico (99,99%).
- As amostras eram lavadas em ultrassom, em três banhos: álcool, acetona e acetona grau analítico.
- A amostra a ser analisada era moída manualmente em moinho de anel, com revestimento de metal duro (Figura 17).
- Após moagem, o material era separado granulometricamente através de peneiramento manual. Para o caso das amostras originárias do tratamento de contaminação no forno de plasma, as granulometrias obtidas eram -7+18# (1 a 3 mm), -18+60# (0,25 a 1 mm) e -60# (menor que 0,25 mm). Neste caso todas as faixas foram analisadas. Para as amostras dos ensaios de solidificação e decantação as granulometrias obtidas eram -18+60# (0,25 a 1 mm) e -60# (menor que 0,25 mm). Neste caso, somente a faixa -18+60# foi analisada.
- Limpeza do interior do equipamento de análise para evitar contaminações residuais de análises anteriores.
- Calcinação a 1100°C por pelo menos 1 hora do cadinho cerâmico utilizado para conter as amostras durante a análise, objetivando a remoção de material orgânico e CO₂ adsorvido.
- Cada amostra foi analisada no mínimo cinco vezes, sendo utilizados 0,2 g de silício por vez⁶.
- Toda manipulação dos materiais era feita com luva ou pinça.

⁶ Para análises de carbono em outros materiais (p.ex.aço) são usados 1g por vez, no entanto a queima de silício gera SiO gasoso que faz aumentar a pressão dentro do equipamento podendo causar danos. Desta forma a quantidade analisada deve ser menor.

Figura 17. Moinho de anéis utilizado na preparação de amostras para análise química.

As análises químicas foram realizadas no LPM-IPT. O equipamento utilizado é da marca LECO modelo CS 300, que opera com aquecimento da amostra dentro de um cadinho cerâmico por indução. Para promover o aquecimento são utilizados cavacos de ferro de alta pureza ($C < 5$ ppm). Após fusão a amostra é queimada por injeção de gás oxigênio, fazendo com que o carbono presente seja oxidado a CO_2 . O gás proveniente desta queima é levado a um analisador infravermelho.

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A partir dos procedimentos descritos no item anterior foram obtidos os resultados apresentados neste item. Primeiramente serão fornecidos os perfis de macrossegregação e, em seguida, as macrografias dos lingotes mostrando as macroestruturas. Na sequência, serão apresentadas as micrografias com as microestruturas e por último os perfis de temperatura medidos no interior do forno.

5.1 Perfis de macrossegregação de carbono

O primeiro resultado de interesse diz respeito ao tratamento de carburação do SiGE no forno de plasma. As temperaturas no interior deste forno, medidas com pirômetro óptico, variaram entre 1900°C e 2250°C. A Figura 18 mostra os teores de carbono das três diferentes granulometrias resultantes do processo de preparação das amostras para análise química. O teor real foi calculado pela média dos teores ponderada pelas massas de cada fração. Os teores obtidos nos dois ensaios estão próximos e entre 1200 e 1350 ppmw, mostrando a reprodutibilidade do método.

Figura 18. Teores de carbono das amostras dos ensaios de carburação do SiGE no forno de plasma.

Antes da apresentação dos resultados dos ensaios de solidificação e decantação, os resultados do ensaio para verificar o efeito de contaminação da atmosfera do forno serão apresentados. A Figura 19 mostra os teores de carbono presentes no lingote ao longo da altura relativa (h/H), sendo que a altura total do lingote foi de $H = 130$ mm. Os teores máximos atingidos são de 160 ppm.

Figura 19. Teor de carbono ao longo da altura do lingote no ensaio de verificação da contaminação da atmosfera do forno, onde h/H é a altura relativa ao comprimento total do lingote (H).

Os perfis de macrossegregação ao longo da altura dos ensaios de solidificação S30-5 a S30-80 estão apresentados na Figura 20. Para uma melhor comparação entre os diferentes ensaios, a Figura 21 mostra a concentração de carbono em um dado ponto de altura relativa do lingote ($h/H = 0,2, 0,5$ e $0,7$) em função da velocidade de extração do molde. A Figura 22 mostra os perfis de macrossegregação ao longo da altura dos ensaios de solidificação S80-10 e S80-80. Os perfis de macrossegregação dos ensaios de decantação, D30-1 e D30-6, estão apresentados na Figura 23.

Figura 20. Perfis de macrosegregação de carbono ao longo da altura do lingote nos ensaios de solidificação. A razão h/H é a altura relativa ao comprimento total do lingote (H).

Figura 21. Perfis de concentração de carbono em diferentes alturas para os ensaios de solidificação. A razão h/H é a altura relativa ao comprimento total do lingote (H).

Figura 22. Perfis de macrosegregação de carbono ao longo da altura do lingote nos ensaios de solidificação em cadinhos de maior diâmetro. A razão h/H é a altura em relação ao tamanho total do lingote (H).

Figura 23. Perfis de macrosegregação de carbono ao longo da altura do lingote nos ensaios de decantação. A razão h/H é a altura em relação ao comprimento total (H).

5.2 Macroestrutura bruta de solidificação

As macrografias dos ensaios de solidificação e decantação estão apresentadas em grupos que permitem a comparação entre os diferentes experimentos. Primeiramente as macrografias da série de ensaios S30-5 a S30-80 e S30-I, seguidas dos ensaios interrompidos, seguidos dos ensaios de diâmetro maior e por fim os ensaios de decantação.

A Figura 24 mostra as macrografias dos ensaios de solidificação, incluindo o ensaio de condição inicial S30-I, em ordem da menor para a maior velocidade de extração. A Figura 25 mostra as macrografias dos ensaios de solidificação interrompidos, em ordem de altura extraída, da menor para a maior até a o ensaio de extração completa S30-10. A Figura 26 mostra as macrografias dos ensaios de solidificação em cadinho de maior diâmetro (80 mm). A Figura 27 mostra as macroestruturas brutas de solidificação dos ensaios de decantação.

Figura 24. Macroestruturas brutas de solidificação dos ensaios de solidificação com extração completa. Os respectivos ensaios estão indicados abaixo das macrografias.

Figura 25. Macroestruturas brutas de solidificação dos ensaios de solidificação interrompidos. Os respectivos ensaios estão indicados abaixo das macrografias. Em (a) e (b) as linhas pretas horizontais indicam a possível posição da frente de solidificação no momento da interrupção da descida pela rápida extração do molde, e a linha branca tracejada o contorno dos grãos colunares.

(a) S80-10

1 cm

(b) S80-80

Figura 26. Macroestrutura bruta de solidificação dos ensaios de solidificação em cadinho de maior diâmetro. Os respectivos ensaios estão indicados abaixo das macrografias. Em (b) a seta indica a presença de uma região que não fundiu completamente durante o ensaio.

Figura 27. Macroestruturas brutas de solidificação dos ensaios de decantação. Os respectivos ensaios estão indicados abaixo das macrografias

5.3 Microestruturas

As micrografias estão apresentadas nas Figuras 28 a 42 na mesma ordem em que as macroestruturas foram apresentadas. As macrografias estão mostradas novamente para melhor visualização da região de onde foram feitas as fotos em microscópio óptico. A Figura 43 mostra a micrografia eletrônica de um precipitado típico encontrado no lingote do ensaio S30-5 e a Tabela 7 traz a composição química desta partícula analisada por microsonda (EDS).

Figura 28. Macrografia e micrografias do ensaio S30-5 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 29. Macrografia e micrografias do ensaio S30-10 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 30. Macrografia e micrografias do ensaio S30-20 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 31. Macrografia e micrografias do ensaio S30-40 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 32. Macrografia e micrografias do ensaio S30-80 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 33. Macrografia e micrografias do ensaio S30-I em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 34. Macrografia e micrografias do ensaio S30-10-20 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 35. Macrografia e micrografias do ensaio S30-10-45 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 36. Macrografia e micrografias do ensaio S30-10-70 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 37. Macrografia e micrografias em 50x do ensaio S80-10 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 38. Macrografia e micrografias em 200x do ensaio S80-10 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 39. Macrografia e micrografias em 50x do ensaio S80-80 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 40. Macrografia e micrografias em 200x do ensaio S80-80 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 41. Macrografia e micrografias do ensaio D30-1 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

Figura 42. Macrografia e micrografias do ensaio D30-6 em diferentes alturas a partir da base do lingote. As regiões de onde foram feitas as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos na macrografia.

(a)

(b)

Figura 43. (a) Micrografia eletrônica mostrando precipitado presente no topo do lingote obtido no ensaio S30-5. (b) Espectro de análise por microsonda (EDS) no ponto 1 indicado em (a).

Tabela 7. Composição química medida por microsonda (EDS) do precipitado mostrado na Figura 43-a.

Elemento	%mássica	%atômica
CK	23,4	41,7
SiK	76,6	58,4

5.4 Perfil térmico do forno

O perfil térmico do forno completo obtido a partir da combinação dos resultados dos ensaios S30-10 está mostrado na Figura 44. Para validação dos dados levantados entre os ensaios, algumas comparações são necessárias. A primeira entre os dois ensaios S30-10, uma vez que em ambos, os termopares TP1(195mm) e TP3(60mm) estavam presentes. Esta comparação está mostrada na Figura 45. A segunda diz respeito a uma eventual mudança do perfil de temperaturas com diferentes velocidades de extração do molde. Nos ensaios S30-10 e S30-40 os termopares de TP1 a TP4 estavam presentes. A Figura 46 traz esta comparação.

Figura 44. Perfil de térmico ao longo da altura do forno obtido a partir dos ensaios S30-10. 0 min corresponde ao início da extração do molde. Altura zero corresponde a base do susceptor.

Figura 45. Comparação entre as medidas realizadas no ensaio S30-10 e sua repetição. (a) TP3 posicionado a 60 mm e (b) TP1 posicionado a 195 mm. Tempo zero corresponde ao início da extração do molde.

Figura 46. Comparação entre os perfis de temperatura ao longo da altura do forno nos ensaio S30-10 e S30-40. 0 min corresponde ao início da extração do molde. Altura zero corresponde a base do susceptor.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 Evolução da macroestrutura durante a solidificação

A evolução da macroestrutura durante a solidificação pode ser indicada pelas macroestruturas dos lingotes obtidos nos ensaios interrompidos, mostradas na Figura 25. A macrografia do ensaio S30-10-20 (Figura 25 - a) mostra uma faixa estreita próxima a base de ~5 mm de espessura contendo grãos direcionais, indicando ser esta a região solidificada no momento da interrupção através da rápida extração do molde. Para o ensaio S30-10-45 (Figura 25 - b), a região previamente solidificada e com grãos direcionais estende-se até 75 mm, e para os ensaios S30-10-70 (Figura 25 - c) e S30-10 (Figura 25 - d), a região direcional corresponde a todo o lingote, mostrando que a solidificação estava completa no momento da interrupção.

Tanto no ensaio S30-10-45 quanto nos ensaios S30-10-70 e S30-10, a nucleação de grãos ocorre preferencialmente nas paredes. Estes grãos possuem um crescimento a partir da parede, dirigindo-se ao centro e curvando-se para cima. Esta curvatura é mais marcante na base do lingote, exceto para o lingote do ensaio S30-10-45, onde grãos equiaxiais apareceram na região central, possivelmente por condições mais favoráveis de nucleação nesta região.

A Figura 47 foi construída para melhor entendimento do sistema e traz um desenho esquemático do forno de solidificação indicando as posições do molde contendo silício, do susceptor e da interface sólido/líquido (linha horizontal tracejada). Para cada um dos ensaios realizados existe um valor diferente para as grandezas mostradas. O parâmetro x_{ci} é a distância entre a base do lingote e a interface sólido/líquido (S/L) no momento da interrupção do ensaio. Os parâmetros x_{si} e x_{cs} são as posições da interface S/L e da base do molde em relação à base do susceptor no momento da interrupção, podendo ser positivas, se acima do susceptor, ou negativas, se abaixo.

Figura 47. Desenho esquemático do forno de solidificação e da interface sólido/líquido: x_{ci} é a distância entre a interface S/L (linha tracejada) e a base do molde no momento da interrupção do ensaio, x_{cs} e x_{si} são as posições relativas ao susceptor da base do cadinho e da interface S/L, respectivamente, também no momento da interrupção.

A partir dos valores de x_{ci} , x_{si} e x_{cs} é possível estimar as velocidades médias de avanço da interface S/L. Considerando duas situações de interrupção com posições distintas da base do molde, x_{cs}^1 e x_{cs}^2 , e as respectivas posições da interface S/L em relação ao molde, x_{ci}^1 e x_{ci}^2 , é possível calcular o tempo decorrido, Δt , entre as duas situações da seguinte forma:

$$\Delta t = \frac{x_{cs}^2 - x_{cs}^1}{v_{extr}} \quad (21)$$

onde v_{extr} é a velocidade de extração do molde, que para o caso dos ensaios interrompidos é de $10 \mu\text{m/s}$. De posse do valor de Δt é possível calcular a velocidade média real de avanço da interface S/L em relação ao molde (v_{real}):

$$v_{real} = \frac{x_{ci}^2 - x_{ci}^1}{\Delta t} \quad (22)$$

Desta forma é possível calcular valores para v_{real} comparando as situações entre os ensaios S30-10-20 e S30-10-45 e entre S30-10-45 e S30-10-70. Da comparação entre S30-10-20 e S30-10-70 obtém-se a velocidade global média de avanço da interface S/L (v_{global}). Os valores das grandezas definidas na Figura 47 e das velocidades calculadas de avanço estão mostrados na Tabela 8 para os diferentes ensaios interrompidos.

Tabela 8. Valores da distância em mm x_{ci} e das posições x_{si} e x_{cs} , indicadas na Figura 47, e das velocidades médias reais calculadas para os ensaios interrompidos.

Ensaio	x_{cs} (mm)	x_{ci} (mm)	x_{si} (mm)	V_{real} ($\mu\text{m/s}$)	V_{global} ($\mu\text{m/s}$)
S30-10-20	-20	5	-15	-	-
S30-10-45	-45	75	+30	28	-
S30-10-70	-70	100	+30*	10	19

*O valor de x_{si} para o caso do ensaio S30-10-70 foi adotado como sendo +30 mm, mas sua determinação exata não foi possível, pois não houve o aparecimento de uma interface uma vez que a solidificação estava completa.

Pelos valores calculados de velocidade é possível verificar que a velocidade média global (v_{global}) está maior que a velocidade de extração (10 $\mu\text{m/s}$), no entanto possuem a mesma ordem de grandeza. As velocidades calculadas entre os ensaios S30-10-20 e S30-10-45 (28 $\mu\text{m/s}$) e entre S30-10-45 e S30-10-70 (10 $\mu\text{m/s}$) mostram uma tendência contrária à observada em fornos do tipo Bridgman, onde a velocidade parte do zero e aumenta, tendendo assintoticamente à velocidade de extração do molde ao longo do tempo ⁽³⁴⁾.

Esta discrepância pode estar dentro do erro experimental ocasionado pela técnica de observação da posição da interface S/L através do resfriamento rápido. O que na verdade está se observando, é a estrutura completamente sólida a temperatura ambiente. Quando a extração rápida do molde é realizada, a taxa de resfriamento no líquido presente deve variar gradativamente do valor anterior, imposto pela velocidade de 10 $\mu\text{m/s}$, e um valor elevado imposto pela extração rápida. Logo, um trecho de sólido pode ainda se formar com uma taxa não tão diferente da primeira. Esta fração de sólido pode causar um maior erro no cálculo da velocidade quando a extração rápida é realizada no momento em que uma menor porção do lingote já foi extraída. A comparação entre as posições relativas da interface S/L e o perfil térmico do forno fornece informações importantes sobre a transferência de calor no sistema, de forma que a avaliação do perfil térmico do forno é relevante.

As medidas de temperatura realizadas para o levantamento do perfil térmico do forno de solidificação mostraram boa concordância entre si. Na Figura 45–a as temperaturas observadas nos ensaios S30-10 diferiram inicialmente em 100°C. No entanto, esta diferença foi reduzindo até praticamente zero em 150 minutos de extração. Na Figura 45–

b os valores estão bastante próximos ao longo do tempo, com diferenças máximas da ordem de 30°C. Portanto as medidas mostram reprodutibilidade. A comparação entre os ensaios S30-10 e S30-40 (Figura 46) mostra temperaturas menores no início da extração para o ensaio S30-40 (50 min para S30-10 e 20min para S30-40), mas para os demais tempos os perfis são praticamente iguais. Isto mostra que a velocidade de extração possui pouca influência no perfil térmico da zona quente do forno.

Desta forma o perfil de temperaturas final (Figura 44) mostra uma região de temperatura praticamente uniforme entre 60 e 195 mm. Esta região do forno mantém este aspecto durante toda a extração do molde. Até 150 minutos de extração à velocidade de 10µm/s, existe um aumento das temperaturas medidas próximas à base do susceptor e na zona fria (altura entre -97 e 0 mm). Este instante corresponde à passagem da base do lingote na linha da base do susceptor. Após este ponto, o perfil atinge um regime estacionário, praticamente não variando no tempo e mostrando uma queda aproximadamente linear da temperatura a partir de ~1500°C em 60 mm até ~100°C em -97mm. Este perfil mostra a existência de um gradiente de temperatura através da fronteira entre a zona quente e a zona fria.

A partir do perfil térmico do forno (Figura 44), é possível verificar que a temperatura de solidificação do silício, 1414°C, está posicionada a +50 mm. Para o ensaio S30-10-20, a posição x_{si} era de -15 mm, ou seja, na posição da temperatura de ~700°C, consideravelmente abaixo da temperatura de solidificação do silício que estava 65 mm acima. Este fato parece inconsistente, pois o metal teria que estar líquido em uma região de tão baixa temperatura no forno. Entretanto, ambas as posições x_{si} dos ensaios S30-10-45 e S30-10-70 possuem o mesmo valor +30 mm indicando um período de estado estacionário da frente em relação o forno. Esta posição é muito mais consistente com as medidas de temperatura, pois nessa região a temperatura do forno seria de 1200°C. Esta temperatura é também menor que a temperatura de solidificação do silício, mas considerando o isolamento térmico causado pelo molde este cenário torna-se possível.

A análise realizada da evolução da macroestrutura de grãos durante a solidificação contribuiu para a verificação da posição e velocidade de avanço reais da frente de solidificação. A interação dos carbonetos com a interface em movimento é fortemente influenciada pela velocidade de avanço desta frente e, portanto, impactam a macrossegregação de carbono. Pelo método utilizado é possível afirmar que a velocidade de avanço da interface é da ordem da velocidade de extração da montagem.

6.2 Efeito da velocidade de extração do molde na macroestrutura de grãos

As macrografias dos ensaios de solidificação em diferentes velocidades de extração estão mostradas na Figura 24. As macroestruturas dos ensaios S30-5 e S30-10 são semelhantes, com grãos colunares nucleados na parede e curvando-se para o topo do lingote durante o crescimento, além de alguns grãos que parecem ter nucleado no meio do lingote, mas assumiram a forma colunar. Portanto, de maneira geral, os grãos da região mais próxima ao eixo do lingote são colunares e direcionados para o seu topo.

O ensaio S30-20 possui uma estrutura parcialmente direcional. Até 70 mm os grãos nucleados na parede não possuíam o mesmo crescimento em curva apresentado nos ensaios S30-5 e S30-10. Aparentemente, em lugar dos grãos colunares nucleados na parede curvarem-se para o topo acompanhando a extração de calor, houve nucleação de novos grãos à frente dos grãos colunares, que tornaram-se colunares já direcionados para o topo, sem a necessidade de se curvarem. Esta nucleação extra de grãos pode ser causada pelo aumento de velocidade de crescimento dos grãos colunares, resultando em um maior super-resfriamento do líquido à sua frente.

Para os ensaios S30-10 e S30-20, os grãos tornam-se mais finos a partir da altura de 87 e 95 mm, respectivamente. Esta mudança de estrutura pode estar associada à redução do gradiente térmico no líquido, causando uma desestabilização da interface S/L que era possivelmente plana.

O ensaio S30-40 resultou em grãos nucleados na parede com crescimento radial em toda a extensão do lingote. A partir de 60 mm de altura estes grãos se curvaram, mas nenhuma região completamente direcionalizada para o topo foi observada. No centro do lingote houve nucleação de grãos que estão direcionados para cima. No entanto, estes grãos possuem um formato mais irregular e em alguns casos possuem um ângulo com a direção vertical crescendo em outras direções. Esta estrutura é diferente da observada nos ensaios S30-5 e S30-10 e dos grãos centrais do ensaio S30-20 que eram alongados e de formato mais regular.

O ensaio S30-80 possui grãos predominantemente nucleados na parede e com crescimento radial. Poucos grãos nuclearam no centro e não houve crescimento significativo na direção vertical.

O ensaio S30-I representa a maior velocidade de extração ($\sim 10000 \mu\text{m/s}$). A taxa de resfriamento foi alta o suficiente para que a maior parte do lingote possuísse estrutura de grãos equiaxiais e finamente distribuídos. Algum crescimento colunar radial foi ainda observado na parede, principalmente do lado direito.

A Figura 26 mostra as macrografias dos lingotes obtidos nos ensaios em cadinho de maior diâmetro, S80-10 e S80-80. Para o ensaio S80-10 a macroestrutura está muito similar à observada no ensaio em cadinho de menor diâmetro S30-10, com grãos colunares e direcionados para cima, havendo nucleação na parede e crescimento no formato curvo para o topo. Já para o ensaio S80-80 a macroestrutura está mais próxima daquela no ensaio S30-40 do que do ensaio S30-80. Próximo às paredes, existe uma região de grãos crescendo radialmente e no centro, uma região de grãos direcionados para cima, mas de formato irregular como os observados em S30-40. Neste ensaio uma peculiaridade foi observada, indicada pela seta na Figura 26 -b: no lado esquerdo da base do lingote existe uma fração de material que não fundiu completamente, mostrando que o período de manutenção de uma hora antes da extração não foi suficiente para fusão de todo o material. Como a velocidade de extração é maior, rapidamente esta parte do lingote é levada a uma região fria impedindo o término da fusão.

Todas estas macroestruturas observadas podem ser relacionadas com a forma de transferência de calor durante a solidificação do metal. A Figura 48 ilustra esquematicamente o processo de transferência de calor em um forno do tipo Bridgman.

Figura 48. Esquemas da transferência de calor durante a solidificação em forno Bridgman. As setas indicam fluxos de calor: (a) metal dentro do molde recebendo calor na zona quente e perdendo calor na zona fria, (b) condição de menor velocidade de extração do molde e (c) condição de maior velocidade de extração do molde.

Na Figura 48 - a é possível observar o metal e o molde recebendo calor na zona quente e perdendo calor na zona fria, principalmente pelas paredes laterais. Vale salientar que próximo à base do susceptor a temperatura do ambiente já é baixa o suficiente para que haja perda de calor, mesmo a montagem estando na zona quente.

Considerando uma baixa velocidade de extração, a montagem irá inicialmente perder calor pela parede da região inferior do molde até que se forme um sólido inicial na base. A partir deste instante o sólido formado começa a resfriar e, portanto, passa a extrair calor do líquido, escoando este calor para a zona fria através da parede lateral, conforme mostrado na Figura 48 - b. A extração de calor do líquido passa a ocorrer principalmente através do sólido formado na região inferior, uma vez que este tem maior condutividade térmica que o líquido e que o líquido ainda está numa zona de maior temperatura. Isto cria um gradiente vertical que leva a uma estrutura de grãos colunares e direcionados para cima. A extração de calor pela parede lateral ainda ocorre, causando a nucleação de grãos, mas na região central é praticamente desprezível em comparação ao calor extraído na direção axial pela região já sólida da parte inferior do lingote. Este gradiente térmico axial leva os grãos a se curvarem na direção vertical. Estes mecanismos parecem explicar as macroestruturas dos ensaios S30-5 e S30-10, obtidas em menores velocidades de extração do molde.

Em uma maior velocidade de extração, a transferência de calor deve ocorrer como mostrado na Figura 48 - c. Apesar de haver a formação de um sólido inicial na parte inferior do molde, como no caso anterior, a montagem é extraída para a zona fria rapidamente e expondo a parede lateral da região superior ainda líquida às menores temperaturas desta zona. Desta forma, a transferência de calor radial torna-se mais importante do que a axial causada pela porção já solidificada do lingote. Como resultado obteve-se uma estrutura de grãos nucleados na parede que cresceram radialmente. Estes mecanismos parecem explicar a macroestrutura do ensaio S30-80.

Os ensaios S30-20 e S30-40, realizados em velocidades intermediárias, apresentaram uma macroestrutura de transição entre as duas situações extremas discutidas. Para o ensaio S30-20 até 70 mm há uma preponderância do cenário para alta velocidade de extração. No entanto, acima de 70 mm a estrutura passa a ser direcional e mais próxima do cenário de baixa velocidade, indicando que o sólido formado passou a extrair calor do líquido aumentando o gradiente vertical. O mesmo fenômeno ocorreu com o ensaio S30-40 onde a partir de 60 mm os grãos passaram a ter contornos curvos direcionados para cima. No entanto, para este caso o gradiente vertical não foi grande o suficiente a ponto

de garantir a existência de uma zona de grãos regulares e alongados para cima em nenhuma região do lingote.

Para o ensaio S30-I é possível pensar que a montagem foi mergulhada em uma região de baixa temperatura instantaneamente. A partir deste momento todo o sistema começa a perder calor simultaneamente pela parede lateral do molde. Uma estrutura semelhante a do ensaio S30-80 poderia ser obtida, no entanto a velocidade de avanço da frente de solidificação deve ter sido alta, devido à alta taxa de extração de calor. Isto gera um super-resfriamento maior na frente de solidificação possibilitando a nucleação de grãos equiaxiais⁽³⁵⁾.

Para os ensaios S80-10 e S80-80, o maior diâmetro dos cadinhos favorece o crescimento axial dos grãos, pois o efeito da extração de calor pela parede lateral é menor no centro do lingote no caso de maiores diâmetros. Conforme dito anteriormente, uma taxa de extração de calor radial de menor importância favorece a transferência de calor axial e o crescimento dos grãos direcionados para o topo. Isto explica a semelhança entre a macroestrutura do ensaio S80-80 com a do ensaio S30-40 e não com a do ensaio S30-80, mostrando que o aumento do diâmetro do molde favorece a obtenção de uma estrutura colunar direcionalizada para o topo do lingote. A macroestrutura do ensaio S80-10 não apresenta diferenças perceptíveis em relação à macroestrutura do ensaio S30-10, pois as velocidades de extração já são baixas o suficiente para garantir a maior importância do gradiente axial de temperatura, resultando em uma estrutura colunar direcionada para cima.

As diferentes macroestruturas observadas e os possíveis modos como estas estruturas se formaram impactam diretamente a macrossegregação de carbono. Para uma estrutura direcionalizada para o topo, existe a possibilidade de os carbonetos serem empurrados para uma única região, caso a velocidade da interface seja baixa o suficiente. Isto geraria macrossegregação e possibilitaria o refino do metal, uma vez que o topo do mesmo poderia ser cortado e separado da região purificada. Estes são os casos dos ensaios S30-5, S30-10 e S80-10. Já para uma macroestrutura direcionalizada para o centro, como no caso do ensaio S30-80, os carbonetos poderiam ser empurrados para o centro, mas estariam presentes em toda a altura do lingote, dificultando sua separação. E para uma macroestrutura não direcionalizada (S30-I) não se espera nenhuma macrossegregação de carbono. Os ensaios S30-20, S30-40 e S80-80 possuem macroestruturas parcialmente direcionais que podem ou não contribuir para a macrossegregação.

Para melhor avaliação da macrossegregação as microestruturas e os teores médios de carbono ao longo da altura destes lingotes serão analisados no próximo item.

6.3 Efeito da velocidade de extração do molde na macrossegregação de carbono

A Figura 20 mostra o perfil de macrossegregação de carbono ao longo da altura relativa do lingote para os ensaios de solidificação S30-5 a S30-80. Os perfis para o todos os ensaios indicam uma macrossegregação de carbono para o topo do lingote, deixando as regiões mais próximas da base mais puras. No entanto a severidade desta macrossegregação é função das velocidades de extração. Os teores obtidos no topo dos ensaios S30-5 a S30-40 são uma ordem de grandeza maiores que o teor do ensaio S30-80, indicando uma macrossegregação menos intensa neste último caso. Além disso, a análise dos teores obtidos nas demais regiões, conforme mostrado na Figura 21, deixa clara a tendência de aumento dos teores de carbono nas alturas relativas de 0,2, 0,5 e 0,7 com o aumento da velocidade de extração.

A Figura 22 mostra o perfil de macrossegregação de carbono ao longo da altura para os ensaios de solidificação S80-10 e S80-80. Ambos os perfis mostram a macrossegregação de carbono para o topo do lingote, analogamente aos ensaios em moldes de menor diâmetro. No entanto, o ensaio S80-80 mostrou uma macrossegregação mais intensa que a do ensaio S30-80, atingindo teores no topo semelhantes ao do ensaio S80-10, conforme mostrado na Figura 49. Isto é decorrência de uma solidificação diferente entre os ensaios S30-80 e S80-80, sendo que este último se aproxima mais da solidificação do ensaio S30-40, conforme mencionado no item 6.2. O ensaio S30-40 também apresentou altos teores (>1000 ppm) no topo do lingote.

Figura 49. Perfil de macrossegregação de carbono ao longo da altura (h) relativa à altura total (H) dos ensaios S30-80 e S80-80.

É possível estabelecer uma relação entre os teores observados no perfil da Figura 20 com as micrografias dos ensaios mostradas nas Figuras 28 a 40. A Figura 28 mostra as micrografias para o ensaio S30-5, sendo possível observar que até 75 mm não se observam partículas no centro do lingote (a,b,c,d,e,f,i e j). As partículas somente aparecem no topo do lingote, em menor quantidade na região logo abaixo do topo (l) e com mais intensidade na superfície (m). A análise por microsonda (Tabela 7) destes precipitados (Figura 43) indica que são partículas de carbeto de silício. Estas micrografias estão consistentes com o perfil de composição química, onde os teores para $h/H < 0,9$ são menores que 30 ppm e atingem ~3000ppm no topo.

A Figura 29 mostra as micrografias do ensaio S30-10, indicando uma situação semelhante à do ensaio S30-5, com regiões limpas abaixo do topo e de maior concentração de SiC na superfície do topo, que é a tendência também observada no perfil de teor de carbono. No entanto, duas exceções foram verificadas, a primeira na região próxima à base, onde existem partículas de SiC de ~1mm de tamanho. Estas partículas provavelmente são decorrentes de algum desvio durante a preparação do material no plasma, pois em nenhum outro ensaio houve o aparecimento de partículas deste tamanho. Este aparecimento é notado na primeira medida do perfil de composição para o ensaio S30-10, que resultou em teores maiores que os de medidas em outras posições do lingote. A segunda exceção diz respeito à presença de partículas após a mudança de estruturas de grãos ($h > 87$ mm). Esta mudança de estrutura pode estar associada à redução do gradiente térmico no líquido, causando uma desestabilização da interface S/L

que era possivelmente plana. Em uma comparação entre S30-5 e S30-10, a Figura 29-I mostra uma maior presença de partículas em relação à Figura 28-I.

A Figura 30 mostra as micrografias do ensaio S30-20, onde a situação é similar a dos ensaios S30-5 e S30-10. As regiões do topo mostraram presença de carbonetos, primeiro após a mudança de estrutura de grãos (95 mm) e principalmente na superfície. Esta mudança de estrutura pode, como em S30-10, estar associada a uma desestabilização da interface S/L. As regiões abaixo estão isentas de carbonetos dentro dos aumentos utilizados. O perfil de composição também mostra esta tendência. A Figura 31 traz as micrografias do ensaio S30-40, que possui regiões livres de carbonetos até 60 mm. A partir desta altura começam a aparecer precipitados conforme indicado nas Figura 31- i e j. Os precipitados indicados com setas são compostos intermetálicos formados de Si e impurezas metálicas. Da mesma forma que em S30-5, S30-10 e S30-20 a maior concentração se encontra na superfície do topo. Novamente o perfil de composição mostra esta tendência.

A Figura 32 mostra a presença de partículas em todas as posições do lingote do ensaio S30-80. Próximo à base (5 mm), as partículas presentes são de tamanhos reduzidos, e conforme a altura é percorrida o tamanho das partículas aumenta. As regiões próximas do topo estão mais concentradas de precipitados, no entanto em quantidade significativamente menor que nos ensaios anteriores. Esta é a razão pela qual o teor de carbono no topo deste ensaio é menor que nos demais.

As Figuras 37 e 38 mostram as microestruturas do ensaio S80-10. Semelhantemente aos ensaios S30-5, S30-10 e S30-20, as regiões abaixo do topo encontram-se limpas e os carbonetos estão concentrados na superfície do topo. Esta situação representa consistentemente o perfil de composição.

As Figuras 39 e 40 apresentam as microestruturas do ensaio S80-80. As regiões próximas à base possuem pequena presença de partículas sendo que após a metade da altura esta presença aumenta. A maior concentração é no topo do lingote. Esta distribuição de partículas é similar a obtida no ensaio S30-40 e explica o perfil de composição química. Por não possuir regiões completamente isentas de carbonetos nos aumentos observados, os teores obtidos para S80-80 são maiores que para S80-10, com exceção do topo.

Para uma avaliação da macrossegregação das partículas de SiC é necessário analisar a distribuição inicial de partículas, antes de qualquer tratamento. Este panorama é dado pelo ensaio S30-I realizado com a maior velocidade de extração, causando a rápida

solidificação do metal. A Figura 33 apresenta as micrografias do ensaio S30-I em diversas alturas do lingote. É possível observar que os carbonetos estão aproximadamente uniformemente distribuídos, não havendo uma região isenta de carbonetos. No entanto, existe uma concentração de carbonetos no topo do lingote (Figura 33-m). Esta concentração se deve a exudação do último líquido a solidificar, sendo que este fenômeno tem origem na diferença de densidade entre o silício sólido e líquido. Na solidificação, o silício sofre expansão e não contração como a maioria dos metais. O lingote começa a solidificar a partir das paredes laterais do molde, resultando em um líquido retido no centro nos instantes finais da solidificação. Com a expansão devido a solidificação e espessamento da casca, este líquido é então expulso para a superfície livre. A Figura 50 mostra as estruturas presentes no topo do lingote S30-I, onde é possível ver um acúmulo de metal resultante da exudação descrita.

Figura 50. Topo do lingote S30-I mostrando a presença de gota resultante de exudação de líquido.

Outro fator de importância a ser analisado no ensaio S30-I é o tamanho relativamente grande das partículas de SiC. A Figura 51 mostra uma região da Figura 33-a com maior aumento, sendo possível verificar que as partículas de SiC possuem tamanhos máximos de aproximadamente 10 μm .

Figura 51. Detalhe com maior aumento da Figura 33 – a.

De forma geral, no início dos ensaios de solidificação direcional as partículas estavam uniformemente distribuídas no líquido. Logo, é possível concluir que algum mecanismo causou a macrossegregação, porque foi observada uma maior concentração de carbono e SiC no topo do lingote após a solidificação. As microestruturas dos ensaios de solidificação interrompidos, Figuras 34, 35 e 36, mostram o aparecimento de partículas apenas acima da suposta posição da interface S/L. Para o ensaio S30-10-20 apenas ~5mm do lingote havia solidificado e, portanto, a interface S/L não havia empurrado as partículas para o topo no momento da extração rápida. Neste caso, nota-se que as partículas estão concentradas próximas à base (Figura 34 – a,b,c e d), possivelmente também devido a um efeito de decantação já que a velocidade de extração é relativamente lenta. Para partículas de 10 μm de diâmetro a velocidade de decantação é de 171,5 mm/h segundo a lei de Stokes (eq. 12). O tempo de extração do ensaio S30-10-20 antes da interrupção foi de 2,2h, possibilitando a decantação das partículas do topo (100mm) até a base do metal, conforme observado.

No ensaio S30-10-45, o efeito do empurramento das partículas de SiC pela interface sólido/líquido é bastante clara, pois abaixo da mesma o metal encontra-se isento de partículas (Figura 35 – a, b, c e d) e acima, ocorre o aparecimento dos carbonetos (Figura 35 – g até m). No ensaio S30-10-70, a distribuição de partículas é semelhante à do ensaio S30-10, uma vez que todo o metal estava solidificado e a interface empurrou as partículas até o topo. Em ambos as partículas são encontradas no topo do lingote. Portanto, existe uma correlação direta entre a posição da interface S/L e a presença de partículas de SiC no banho.

Seria possível argumentar que a concentração no topo é decorrente da exudação de líquido, conforme ocorreu com S30-I. Esta pode ser uma alternativa válida para S30-40 e

S30-80, que possuíam maiores taxas de extração de calor pela parede e, portanto grãos radiais que ao solidificar e expandir empurravam o líquido para o topo. No entanto, para os ensaios S30-5, S30-10 e S30-20 que apresentam grãos direcionalizados para o topo do lingote, não ocorre exudação do líquido na última região a solidificar.

Outra possibilidade é a de que a atmosfera do forno esteja contaminando o material e enriquecendo o líquido, devido ao transporte de algum CO gerado do contato de partes de grafite com o molde e com algum oxigênio residual na atmosfera da câmara. Para tanto é necessário compararmos os teores iniciais de carbono obtidos pelos ensaios de carburação, e os teores resultantes do ensaio para verificar a contaminação pela atmosfera do forno.

No ensaio de carburação no forno de plasma, o teor de silício obtido foi de 1240 ppmw para o ensaio Plasma 1 e 1343 ppmw para o Plasma 2. Considerando que na temperatura do ensaio (1500°C) o teor de carbono em solução é de 113 ppmw (equação 6), haveria 1127 ppmw e 1230 ppmw de carbono precipitado na forma de SiC. No ensaio de contaminação os teores de carbono observados foram menores que 160 ppmw, conforme mostrado na Figura 19. Estes valores correspondem a 13% e 12% dos teores observados nos ensaios Plasma 1 e Plasma 2, respectivamente. Portanto, a contaminação pela atmosfera do forno não acarretaria em incrementos significativos de carbono.

Desta forma conclui-se que as partículas estão sendo empurradas pela interface S/L. Este é o fenômeno de empurramento já comentado no item 3.4. Assumindo que as velocidades de avanço da interface estão limitadas a maior velocidade de extração utilizada neste trabalho (80 $\mu\text{m/s}$) e comparando este valor com a curva de TEI para ao sistema Si-SiC levantada por Soiland⁽³²⁾ mostrada na Figura 8, é possível concluir que partículas de até 100 μm de raio seriam empurradas. Todas as partículas observadas nas micrografias, com exceção às da base do ensaio S30-10, possuem tamanhos inferiores a esses. Extraíndo do gráfico o mesmo dado para 5 $\mu\text{m/s}$, o tamanho máximo de partícula a ser empurrada é de 1000 μm de raio.

No entanto, nos ensaios S30-40, S30-80 e S80-80 houve o aparecimento de partículas no meio do lingote, que não foram empurradas para o topo. Estas partículas também apareceram nas regiões acima das supostas desestabilizações da interface S/L nos ensaios S30-10 e S30-20. Estes fatos, possivelmente, são decorrentes do fenômeno de aprisionamento, onde as partículas são empurradas pela interface plana até o momento em que ocorre a formação de células ou dendritas. A partir deste instante, as partículas

são empurradas pelas paredes das células e dendritas para as regiões interdendríticas e acabam ficando aprisionadas.

Em todos os ensaios de solidificação foi observada a presença de partículas de SiC aderidas à interface entre o metal e a parede lateral do molde. As Figuras 28- g,h, 29-g,h, 30-g,h, 31-g,h, 32-g,h, 33-g,h, 34-g,h, 35-e,f 36-g,h, 37-d, 38-d, 39-d e 40-d mostram este fato. No caso dos ensaios em molde de maior diâmetro, a quantidade de partículas aderidas à parede é semelhante a dos ensaios de menor diâmetro, de forma que a influência desta região deve ser menor devido ao maior volume de metal no interior do molde.

Duas hipóteses foram levantadas para explicar as partículas de SiC concentradas na parede lateral dos lingotes, em contato com o molde. A primeira de que a interface S/L possui o formato côncavo para o sólido, que é possível dependendo das condições de velocidade de extração e de transporte de calor ⁽³⁶⁾. Neste caso a frente de solidificação empurraria parte das partículas para a lateral até que as mesmas seriam aprisionadas na parede. No entanto, partículas também foram encontradas na parede para os ensaios onde a frente de solidificação caminhou para o centro a partir desta parede (S30-40, S30-80 e S80-80). Isto leva à segunda hipótese, de que a convecção do banho transportaria as partículas de SiC até o contato com a parede do molde, onde ficariam aderidas devido a algum tipo de afinidade com o nitreto de silício ou com o quartzo. Estas correntes de convecção natural poderiam ser induzidas pelo gradiente radial de temperatura que sempre está presente no forno Bridgman ⁽³⁷⁾. A afinidade de partículas de SiC com quartzo também foi observado por Sakaguchi e Maeda ⁽²⁸⁾ em testes de escoamento de silício através de tubos de quartzo. Para eliminar o efeito nos perfis de macrossegregação de carbono das partículas aderidas na parede, uma camada de aproximadamente 5 mm de espessura foi retirada da superfície lateral dos lingotes.

As observações microestruturais e dos perfis de macrossegregação de carbono, mostraram que os ensaios S30-5 a S30-20 e S80-10 resultaram numa macrossegregação acentuada, enquanto que os demais ensaios possuíram macrossegregação menor. A macrossegregação foi gerada pelo avanço da interface S/L que empurrou as partículas para o topo, confirmando observações prévias da literatura ^(16; 17; 18; 19). Por fim, do ponto de vista de um processo de refino, é necessário trabalhar-se com velocidades de avanço da interface S/L menores que 20 $\mu\text{m/s}$, buscando condições de solidificação colunar que empurrem as partículas de SiC para uma região a ser separada da região mais pura através de alguma operação de corte, por exemplo.

6.4 Efeito da decantação na macrossegregação de carbono

Os ensaios de decantação foram planejados para se examinar o efeito na macrossegregação de C da decantação das partículas de SiC no Si líquido. Como descrito no item 4.3.2, após a estabilização térmica do forno, o molde contendo o Si líquido e partículas de SiC permaneceu estático por um tempo determinado para permitir a decantação das partículas. Conforme mostrado no item 4.3.2, para o ensaio D30-1 o tempo para a decantação foi de uma hora e esperava-se que todas as partículas maiores que 7,5 μm de diâmetro decantassem do topo até a base do lingote. Já no ensaio D30-6, o tempo de decantação foi de 6 horas, um tempo suficiente para as partículas maiores que 3 μm de diâmetro decantarem até a base do lingote.

Conforme citado anteriormente, as micrografias do ensaio S30-I (Figura 33) mostram a presença de partículas de diâmetro da ordem de 10 μm , com a presença de algumas partículas maiores conforme mostrado na Figura 33-m. Os tempos para decantação foram calculados utilizando a lei de Stokes, que é válida para $Re < 1$. Considerando-se uma faixa de diâmetro de partículas de SiC entre 1 μm e 200 μm de diâmetro, os valores de Re encontrados utilizando a velocidade calculada pela lei de Stokes são sempre menores do que 1, como mostra a Tabela 9. O efeito da presença de partículas vizinhas na velocidade terminal também foi considerado utilizando-se o modelo de Richardson e Zaki ⁽¹⁵⁾, mostrado nas equações 14 e 15. A partir destas equações foi possível calcular o valor da velocidade terminal corrigida, também mostrada na Tabela 9. Para o cálculo da fração de sólido partiu-se do teor de C total do Si, (Figura 18) subtraído do C solubilizado a 1500°C, 113 ppm, resultando na quantidade de C que estaria precipitado, gerando um dado volume de SiC que dividido pelo volume do banho resulta na fração de sólido de $3,2 \times 10^{-3}$. Os valores obtidos para as velocidades diferem em menos de 2% em relação aos valores de Stokes, pois a fração volumétrica de partículas é relativamente pequena, resultando em uma interferência desprezível de partículas vizinhas. Portanto, os períodos de tempo de ensaio para decantação (1h e 6h) definidos com base na lei de Stokes devem ser suficientemente longos para induzir a uma macrossegregação de C significativa, já que as condições experimentais parecem estar dentro da faixa de validade desta lei.

Tabela 9. Valores de velocidade terminal calculada pela lei de Stokes, número de Reynolds, coeficiente de Richardson e Zaki (15) e a velocidade terminal corrigida pelo modelo de Richardson e Zaki ⁽¹⁵⁾.

Diâmetro da partícula (μm)	Velocidade terminal (m/s)	Reynolds	Coef. de Richardson e Zaki - n	Veloc. terminal corrigida (m/s)
1	$4,76 \times 10^{-7}$	1,49E-06	4,6500	$4,69 \times 10^{-7}$
2	$1,91 \times 10^{-6}$	2,98E-06	4,6501	$1,88 \times 10^{-6}$
4	$7,62 \times 10^{-6}$	5,95E-06	4,6502	$7,51 \times 10^{-6}$
10	$4,76 \times 10^{-5}$	1,49E-05	4,6506	$4,69 \times 10^{-5}$
20	$1,91 \times 10^{-4}$	2,98E-05	4,6513	$1,88 \times 10^{-4}$
40	$7,62 \times 10^{-4}$	5,95E-05	4,6526	$7,51 \times 10^{-4}$
80	$3,05 \times 10^{-3}$	1,19E-04	4,6552	$3,00 \times 10^{-3}$
100	$4,76 \times 10^{-3}$	1,49E-04	4,6565	$4,69 \times 10^{-3}$
200	1,91E-02	2,98E-04	4,66300	1,88E-02

A Figura 23 mostra os perfis de concentração de carbono dos ensaios D30-1 e D30-6, evidenciando a presença de macrossegregação na base dos dois lingotes, sem um aparente efeito da alteração do tempo de decantação de uma para seis horas na severidade desta macrossegregação. Os teores presentes nas regiões próximas da base ($h/H < 0,2$) são pelo menos duas vezes maiores que os teores nas regiões acima ($h/H > 0,4$). As micrografias indicam uma tendência semelhante, pois nas alturas abaixo da metade do lingote (Figuras 41 – a,c,e e Figura 42 – e) existe uma maior quantidade de partículas de SiC do que nas regiões superiores (Figuras 41 – g e l e Figuras 42 – i e l).

Considerando as velocidades apresentadas na Tabela 9 é possível calcular a posição da frente da região desprovida de partículas pela decantação, que é a interface entre as regiões A e B da Figura 9, em função do tempo, conforme mostrado na Figura 52. Para partículas maiores que 10 μm diâmetro, a decantação é completa antes de uma hora de tratamento, indicando que os teores finais de carbono nas regiões superiores dos ensaios D30-1 e D30-6 devem ser resultado de partículas menores, que não decantaram completamente para a base. No entanto, as Figura 41- e,f e Figura 42 – e,f,i,j mostram partículas de maiores tamanhos acima da base, indicando uma discrepância em relação ao modelo.

Figura 52. Posição da frente decantada em relação ao tempo para diferentes tamanhos de partículas de SiC em Si líquido.

Esta discrepância pode estar relacionada com alguns fenômenos que poderiam transportar as partículas de SiC através do líquido. Uma das fontes de redistribuição destas partículas é a solidificação do lingote. A Figura 27 mostra as macroestruturas de grãos dos ensaios D30-1 e D30-6. Para o ensaio D30-1 não há presença de nenhuma zona colunar, aparecendo somente grãos equiaxiais. A macrografia do ensaio D30-6 mostra a presença de uma zona colunar de 5 mm próxima da parede lateral do lingote, com os grãos crescendo radialmente. Após esta zona os grãos são equiaxiais. Ambas as estruturas de grãos não são colunares, o que dificultaria a redistribuição de partículas a longas distâncias, mas não a impediria.

Outra fonte de redistribuição de partículas é a exudação do último líquido a solidificar. É possível observar a presença de carbonetos no topo de ambos os lingotes (Figura 41-m e Figura 42-m), no entanto esta presença não é tão intensa. Além das micrografias, este fenômeno também é observado no perfil de carbono dos lingotes (Figura 23), que mostra um aumento nos teores entre o topo e a região logo abaixo.

Uma última possibilidade é a convecção no líquido, que transportaria através de uma força de arraste, as partículas através do líquido, diminuindo o seu acúmulo na base do lingote.

Foi observada a presença de partículas de SiC nas paredes do lingote do ensaio D30-1, como mostram as Figuras 41- i e j. Este fenômeno já foi comentado na seção anterior e pode ter sua origem na convecção do banho aliada a afinidade dos precipitados de SiC com a camada de nitreto de silício utilizada para recobrir as paredes internas do molde ou

com o molde de quartzo em si. Para o ensaio D30-6 esta presença de partículas na parede não foi tão intensa, conforme mostrado na Figura 42-i,j.

A presença de partículas de SiC na parede afeta a concentração de C média das seções transversais dos lingotes cilíndricos. Portanto, não seria possível medir a macrossegregação causada apenas pela decantação analisando-se como a concentração média desta seção variou com a altura do lingote. Consequentemente, uma camada de ~ 5 mm foi removida da superfície lateral dos lingotes para posteriormente proceder à análise da composição média das seções transversais .

Em uma comparação com os ensaios de solidificação S30-5 a S30-20, onde houve macrossegregação acentuada, as regiões superiores dos lingotes dos ensaios de decantação possuem teores de carbono superiores às regiões inferiores dos lingotes de solidificação. Além disso, os ensaios S30-5 a S30-20 produziram regiões isentas de carboneto, diferentemente dos ensaios de decantação. Do ponto de vista de processo, o tempo de extração no ensaio S30-5 é de 10 horas sendo o mais lento entre os ensaios de solidificação. Para o ensaio S30-20 este tempo é de 2,5 horas. Portanto, além da maior eficiência de macrossegregação de carbono os ensaios de solidificação possuem tempos de processo semelhantes aos de decantação. Isto mostra que a solidificação possui maior potencial como alternativa de refino de Si para remoção de C do que a decantação.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho é possível concluir que:

1. Nos ensaios de solidificação direcional, a diminuição na velocidade de extração do molde aumentou o acúmulo de carbono no topo do lingote e diminui a quantidade nas regiões inferiores, aumentando a severidade de macrossegregação.
2. A macrossegregação de carbono decorrente dos ensaios de solidificação direcional foi causada pelo empurramento das partículas de SiC pela interface sólido/líquido para o topo dos lingotes, confirmando observações prévias da literatura.
3. A decantação de partículas de SiC causou macrossegregação de carbono para a base dos lingotes de Si.
4. Nos ensaios de decantação a alteração do período de tempo reservado para a decantação de partículas de SiC de uma para seis horas não afetou significativamente a severidade da macrossegregação de carbono para a base dos lingotes.
5. A solidificação direcional em velocidades entre 5 e 20 $\mu\text{m/s}$, com tempos de processo entre 2,5 e 10 horas, resulta em uma maior macrossegregação de carbono com teores das regiões limpas que atendem norma para silício grau solar ($\text{C} < 47\text{ppm}$). Já a decantação em tempos de uma e seis horas resultou numa macrossegregação menos acentuada com regiões limpas de teores que não atendem a norma. Logo, a solidificação representa uma alternativa de refino mais promissora para a eliminação do C contido no Si.

8 BIBLIOGRAFIA

1. **European Photovoltaic Industry Association - EPIA.** *Global Market Outlook for Photovoltaics until 2016.* Bruxelas, Bélgica. : s.n., 2012.
2. **Ceccaroli, B.** Recent research and industrial developments challenging UMG-Si. *UMG-Si Seminar.* 24-26 de Abril de 2012. Trondheim - Noruega.
3. **Ikeda, T. e Maeda, M.** Purification of Metallurgical Silicon for Solar-grade Silicon by Electron Beam Button Melting. *ISIJ International.* 1992, Vol. 32, 5, pp. 635-642.
4. **Yuge, N., et al., et al.** Purification of Metallurgical Silicon up to Solar Grade. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 1994, Vol. 34, pp. 243-250.
5. **Geerligs, L.J., et al., et al.** Solar-grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica: requirements and production technology. *12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Process.* 2002.
6. **Ovrelid, E., et al., et al.** Solar Grade Silicon by Direct Metallurgical Process. *Silicon for the Chemical Industry VIII.* Junho 2006.
7. **Martorano, M.A., et al., et al.** Refining of Metallurgical Silicon by Directional Solidification. *Materials Science and Engineering B.* 2011, Vol. 176, pp. 217-226.
8. **Martorano, M.A., et al., et al.** Macrosegregation of Impurities in Directionally Solidified Silicon. *Metallurgical and Materials Transactions A.* 2011, Vol. 42A.
9. **Du, G., et al., et al.** Hard inclusions and their detrimental effects on the wire sawing process for multicrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2007, Vol. 91, 18, pp. 1743-1748.
10. **Lotnyk, A., et al., et al.** A TEM study of SiC Particles and Filaments Precipitated in Multicrystalline Si for Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2008, Vol. 92, 10, pp. 1238-1240.
11. **Mühlbauer, A., et al., et al.** Removal of C/SiC from liquid silicon by directional solidification. *Journal of Crystal Growth.* 1991, Vol. 1, 108, pp. 41-52.
12. **Ciftja, A.** *Solar silicon refining: inclusions, settling, filtration, wetting.* Departament of Materials Science and Engineering , Norwegian University of Science and Technology . Trondheim : s.n., 2009.
13. **Cheng, N.-S.** Comparison of formulas for drag coefficient and settling velocity of spherical particles. *Powder Technology.* 2009, 189, pp. 395-398.
14. **Hanumanth, G.S., Irons, G.A. e Lafreniere, S.** Particle sedimentation during processing of liquid metal-matrix Composites. *Metallurgical Transactions B.* 1992, Vol. 23B, pp. 753-763.

15. **Richardson, J.F. e Zaki, W.N.** Sedimentation and Fluidisation: Part I. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 1954, Vol. 32.
16. **Stefanescu, D.M.** *Science and Engineering of Casting Solidification*. Nova York : Springer, 2009. ISBN - 9780387746098 (hbk.).
17. **Stefanescu, et al., et al.** Behavior of Ceramic Particles at the Solid-Liquid Metal Interface in Metal Matrix Composites. *Metallurgical Transactions A*. 1988, Vol. 19, 11, pp. 2847-2855.
18. **Bolling, G.F. e Cissé, J.** A Theory for the Interaction of Particles with Solidifying Front. *Journal of Crystal Growth*. 1971, Vol. 10, pp. 56-66.
19. **Han, Q. e Hunt, J.D.** Redistribution of Particles During Solidification. *ISIJ International*. 1995, Vol. 35, 6, pp. 693-699.
20. *Photon International Magazine*. Março, 2006.
21. **Elkem AS.** *Elkem Solar*. [Online] [Citado em: 10 de 12 de 2012.] <http://www.elekm.no/solar>.
22. **Yanaba, K., et al., et al.** Solubility of Carbon in Liquid Silicon Equilibrated with Silicon Carbide. *Materials Transactions, JIM*. 1997, Vol. 38, 11, pp. 990-994.
23. **Durand, F. e Duby, J.C.** Carbon Solubility in Solid and Liquid Silicon - A Review with Reference to Eutetic Equilibrium. *Journal of Phase Equilibria*. 1999, Vol. 20, 1.
24. **Hall, R.N.** Electrical Contacts to Silicon Carbide. *Journal of Applied Physics*. 1958, Vol. 29, 6.
25. **Dalaker, H.** *Solubility of Carbon and Nitrogen in the Silicon Rich Part of the Si-C-N-B System*. Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim : s.n., 2009. Tese de Doutorado. Orientadora: Merete Tangstad.
26. **Oden, L.L. e McCune, R.A.** Phase Equilibria in the Al-Si-C System. *Metallurgical Transactions A*. 1987, Vol. 18A.
27. **Scace, R.I. e Slack, G.A.** Solubility of Carbon and Germanium. *The Journal of Applied Chemical Physics*. 1959, Vol. 30, 6.
28. **Sakaguchi, K. e Maeda, M.** Decarburization of Silicon Melt for Solar Cells by Filtration and Oxidation. *Metallurgical Transactions B*. Agosto de 1992, Vol. 23B, pp. 423-427.
29. **Klevan, O.S.** *Removal of C and SiC from Si and FeSi during ladle refining and solidification*. Departament of Metallurgy, Norwegian University of Science and Technology . Trondheim : s.n., 1997.

30. **Baba, H., et al., et al.** Metallurgical Purification for Production of Solar Grade Silicon from Metallic Grade Silicon. *12th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Outubro de 1995, pp. 390-394.
31. **Mills, K. C. e Courtney, L.** Themophysical properties of Silicon. *ISIJ International*. 2000, Vols. 40, Supplement, pp. S130-S138.
32. **Soiland, Anne-Karin.** *Silicon for Solar Cells*. Department of Materials Technology, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim : s.n., 2004. Tese apresentada em cumprimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutor.
33. **Bird, R.B., Stewart, W.E. e Lighthfoot, E.N.** *Transport Phenomena*. 2a edição. Madison : John Wiley & Sons, Inc, 1924. ISBN 0-471-41077-2.
34. **Favier, J.J.** Initial Transient Segregation During Unidirectional Solidification of a Binary Alloy in a Furnace with Thermal Damping. *Journal of Crystal Growth*. 190, Vol. 49, pp. 373-380.
35. **Hunt, J.D.** Steady State Columnar and Equiaxed Growth of Dendrites and Eutectic. *Materials Science and Engineering*. 1984, Vol. 65, pp. 75-83.
36. **Chang, C.E. e Wilcox, W.R.** Control of Interface Shape in the Vertical Bridgman-Stockbarger Technique. *Jorunal of Crystal Growth*. 1974, Vol. 21, pp. 135-140.
37. **Chang, C.J. e Brown, R.A.** Radial Segregation Iduced by Natural Convection and Melt/Solid Interface Shape in Vertical Bridgman Growth. *Journal of Crystal Growth*. 1983, Vol. 63, pp. 343-364.