ANDRÉ ALEXANDRINO LOTTO

Remoção de fósforo de silício por fusão a vácuo.

São Paulo

2014

ANDRÉ ALEXANDRINO LOTTO

Remoção de fósforo de silício por fusão a vácuo

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

São Paulo
2014

ANDRÉ ALEXANDRINO LOTTO

Remoção de fósforo de silício por fusão a vácuo

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 Breda Mourão
Professor Associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

São Paulo
2014

Lotto, André Alexandrino

Remoção de fósforo de silício por fusão a vácuo / A.A. Lotto.

-- São Paulo, 2014.

145 p.

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

**1.Pirometalurgia 2.Refino 3.Silício 4.Vácuo 5.Cinética I.Uni-
versidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

*À minha noiva Mariana Di Zazzo, com
amor e gratidão pelo carinho, paciência e
incentivo ao longo do período de elaboração
deste trabalho e aos meus queridos pais.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Dr. Marcelo Breda Mourão pelos ensinamentos, paciência e confiança no trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas e ao Dr. João Batista Ferreira Neto pela oportunidade e apoio.

Aos meus pais Marcia e Sergio pelo esforço e sacrifício para que eu tivesse uma educação deste nível.

A Companhia Ferroligas Minas Gerais (Minasligas) e ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) pelo apoio financeiro.

Ao Engenheiro Metalúrgico Pedro Henrique Borges da Silva pelos primeiros esforços com esse modelo cinético e por me ensinar todos os truques do forno Daido.

*Tudo o que um homem pode imaginar
outros homens poderão realizar.
(Júlio Verne) - Escritor francês*

RESUMO

A demanda por energia fotovoltaica vem aumentando a razão de mais de 20% ao ano no mercado internacional nos últimos dez anos. O silício com pureza entre 99,999% e 99,99999% é utilizado na fabricação de células fotovoltaicas. O silício metalúrgico tem pureza entre 98,5% e 99%. Este estudo visa investigar o refino a vácuo como um processo alternativo de menor custo para se obter o silício para células fotovoltaicas. Este processo pode remover o fósforo do silício, que é um dos elementos prejudiciais à célula fotovoltaica. Isso permitiria agregar valor à produção brasileira de silício metalúrgico, que alcança um preço de aproximadamente US\$2,5 por quilo, enquanto o silício para células fotovoltaicas varia entre US\$20 e 60 por quilo. Foram realizados experimentos de fusão em forno de indução a vácuo, variando parâmetros como temperatura, tempo e pressão. O teor de fósforo caiu de 33 ppm para cerca de 0,1 ppm e os resultados foram comparados com um modelo matemático da literatura. Conclui-se que o refino por este processo é tecnicamente viável.

Palavras-chave: purificação de silício, refino a vácuo, fósforo, forno de indução a vácuo.

ABSTRACT

The demand for photovoltaics is increasing at a ratio over 20 % per year in the international market in the last ten years. Silicon with purity of 99.999 % and 99.99999 % is used in the manufacture of photovoltaic cells. The purity of metallurgical silicon is between 98.5% and 99%. This study aims to investigate the vacuum refining process as a lower cost alternative to obtain silicon for photovoltaic cells. This process can remove phosphorus from silicon, which is a harmful element to the photovoltaic cell. This would add value to Brazilian production of metallurgical silicon, that reaches a price of approximately U.S.\$ 2.5 per kilogram, while the silicon for photovoltaic cells varies between U.S.\$ 20 and 60 per kilo . Melting experiments were performed in a vacuum induction furnace by varying such parameters as temperature, time and pressure. The phosphorus content dropped from 33 ppm to about 0.1 ppm and the results were compared with a mathematical model from literature. It is concluded that refining of this process is technically feasible .

Keywords: silicon purification, silicon refining, vacuum induction melting, phosphorus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da capacidade global instalada acumulada desde o ano 2000 em diferentes partes do mundo. Legenda: ROW: Resto do mundo, MEA: Oriente médio e África, APAC: Ásia Pacífico.	25
Figura 2 – Previsão da capacidade global instalada acumulada para os próximos anos em diferentes partes do mundo. Legenda: ROW: Resto do mundo, MEA: Oriente médio e África, APAC: Ásia Pacífico.	26
Figura 3 - Representação do processo de produção de SiGM em forno elétrico de redução a partir de sílica e carbono desde a entrada da matéria-prima até o silício britado e classificado.	27
Figura 4 - Representação das reações que ocorrem no interior do forno elétrico durante a produção de SiGM.	28
Figura 5 - Representação do processo tradicional de obtenção de SiGE em forno Siemens.	29
Figura 6 - Representação do processo de solidificação monocristalina Czochralski. O silício solidifica lentamente na forma de um bastão cilíndrico que tem movimento rotativo e ascendente na superfície do banho.	30
Figura 7 – Produção de células em MWp em função do tipo de material utilizado. São eles o silício monocristalino, o policristalino, silício amorfo e outros materiais. .	32
Figura 8 – Princípio de funcionamento de uma célula solar fotovoltaica.	33
Figura 9 - Limites de concentração de impurezas em silício monocristalino para determinação de impurezas que determinam o limiar de degradação de células solares. Cada curva representa a eficiência de uma célula feita de silício dopada com o respectivo elemento em diferentes concentrações.	37
Figura 10 - Curvas de variação da pressão de vapor padrão de elementos puros em função da temperatura. Os pontos pretos representam os pontos de fusão de alguns elementos.	41
Figura 11 - Curva de β_i em função da temperatura para diferentes elementos dissolvidos no silício.	45
Figura 12 – Diagrama de fases Si-P. As linhas sólidas foram obtidas experimentalmente por Zaitsev et al. (33). As linhas tracejadas são dados coletados na literatura pelo mesmo autor.	47

Figura 13 - Pressão parcial de equilíbrio das espécies P , P_2 e P_4 em função da concentração de fósforo no silício líquido a 1873 K (1600 °C). Estimada a partir dos dados termodinâmicos obtidos por Miki et al. (32).....	50
Figura 14 - Pressão parcial de equilíbrio das espécies P , P_2 e P_4 em função da concentração de fósforo no silício líquido a 1873 K (1600 °C). Estimada a partir dos dados termodinâmicos obtidos por Zaitsev et al. (33) e (34).	51
Figura 15 – Relação entre o coeficiente de volatilização (α_i) e a temperatura para diferentes elementos dissolvidos no silício.....	53
Figura 16 - Modelo esquemático representando a remoção de impurezas de um banho fundido a vácuo. As etapas de remoção são: transporte de soluto na fase líquida até a interface líquido/gás (1), transporte na camada limite estagnante na fase líquida (2), reação de evaporação na interface (3), transporte do soluto na fase gasosa até uma superfície de condensação (4) e condensação propriamente dita (5).	54
Figura 17 - Esquema cinético de remoção de espécies gasosas do líquido por evaporação. No caso, i pode representar tanto as espécies P , P_2 ou Si	55
Figura 18 - Taxas de remoção de P , Ca e Al do $SiGM$ com concentração inicial de 32 ppm de P , 440 ppm de Ca e 3440 ppm de Al , sob pressão de 0,027 Pa e para as temperaturas de 1723 K (1450 °C) e 1823 K (1550 °C) em função do tempo.	67
Figura 19 – Variação no teor de fósforo no silício líquido durante o refino sob baixa pressão.	69
Figura 20 - Variação no teor de alumínio no silício líquido durante o refino sob baixa pressão.	69
Figura 21 - Variação no teor de cálcio no silício líquido durante o refino sob baixa pressão.	70
Figura 22 - Variação no teor de fósforo no silício líquido durante o refino sob alta pressão.	70
Figura 23 – Resultados da variação do teor de fósforo na fusão de silício sob vácuo em função do tempo. São apresentadas curvas com diferentes massas (de 5 a 6 kg) e teores iniciais de fósforo.....	72
Figura 24 – Correlação entre o teor de fósforo obtido e a pressão utilizada na câmara durante o refino.	73
Figura 25 – Comparação de dados experimentais com as previsões do modelo.	74

Figura 26 - Curva de $-\log (\%P/\%P_0)$ em função do tempo na temperatura de 1783 K (1510 °C).....	76
Figura 27 - Curva de $-\log (\%P/\%P_0)$ em função do tempo na temperatura de 1873 K (1600 °C).....	76
Figura 28 - Curva dos valores do coeficiente de transporte de massa global (k) em função da pressão na câmara na temperatura de 1783 K (1510 °C).	77
Figura 29 – Comparação dos resultados experimentais com a curva obtida com o modelo para a remoção de fósforo em diferentes faixas de pressão na câmara.	78
Figura 30 - Comparação dos resultados experimentais com a curva obtida com o modelo para a remoção de fósforo em diferentes temperaturas e para duas pressões diferentes.....	80
Figura 31 - Comparação dos resultados experimentais com a curva obtida com o modelo para a remoção de fósforo para diferentes geometrias do banho (relação diâmetro/altura) e para duas pressões diferentes.	81
Figura 32 - Forno de fusão por feixe de elétrons do IPT.	84
Figura 33 - Esquematização de uma câmara de emissão de feixe de elétrons.	85
Figura 34 – Resistividade da lâmina de silício em função da concentração de fósforo. (EG-Si Wa, FZ, Ce e He: Silício grau eletrônico de diferentes marcas para efeito de comparação. UMG-Si: Silício grau metalúrgico de alta pureza. VD: Refino a vácuo. CZ1 e CZ2: Czochralski tradicional e Czochralski experimental de laboratório. DS: Solidificação direcional).....	89
Figura 35 - Esquematização do forno de indução a vácuo utilizado nos experimentos.....	93
Figura 36 – Fotografia do interior do forno de indução a vácuo com a montagem do cadinho de grafite no interior da bobina de indução superior, indicada pela seta vermelha.....	94
Figura 37 - Forno de indução a vácuo de escala industrial utilizado em alguns experimentos.....	95
Figura 38 - Esquematização do aparato montado no forno a vácuo para a realização do ensaio.....	97
Figura 39 - Amostradores de zirconita preenchidos com silício (em A) e suportes para a colocação destes amostradores no interior do forno (em B), ligados a um eixo metálico que transmite movimento rotativo da parte externa do forno para posicionar os amostradores na posição de vazamento durante a coleta das amostras.	99

Figura 40 - Amostrador de grafita projetado para retirar mais amostras de Si por corrida no forno a vácuo.....	100
Figura 41 - Dispositivo desenvolvido para amostragem de silício sob vácuo. Ponta da lança e peça de fixação do amostrador (A), rosca para fixação (B), cavidade para entrada do líquido (C), vista interior do amostrador bi-partido (D).....	101
Figura 42 - Evolução com o tempo do teor de P (ppm) durante o tratamento do silício à vácuo (baixa pressão de 0,08 a 0,3 Pa) para diferentes relações de A/V.....	103
Figura 43 - Evolução com o tempo do teor de P (ppm) durante o tratamento do silício à vácuo (baixa pressão de 0,3 a 2,05 Pa) para diferentes relações de A/V.....	103
Figura 44 - Curvas de $\ln(P_0/P)$ versus At/V para determinação dos k_{Ps} pelos coeficientes angulares das retas nos experimentos a baixas pressões.	104
Figura 45 - Efeito da temperatura na remoção de P á vácuo para $A/V = 37,7 \text{ m}^{-1}$..	106
Figura 46 - Efeito da temperatura na remoção de P á vácuo para $A/V = 37,7 \text{ m}^{-1}$ com curvas dos modelos cinéticos.....	107
Figura 47 - Efeito da temperatura na remoção de P á vácuo para $A/V = 12,6 \text{ m}^{-1}$..	108
Figura 48 - Efeito da temperatura na remoção de P á vácuo para $A/V = 12,6 \text{ m}^{-1}$ com curvas dos modelos cinéticos.....	108
Figura 49 - Curvas de k_P para cada etapa e etapa global variando com a temperatura.....	109
Figura 50 - Efeito da relação A/V na remoção de P a vácuo na temperatura de 1923 K (1750°C).	110
Figura 51 - Efeito da relação A/V na remoção de P à vácuo na temperatura de 1923K com curvas dos modelos cinéticos.....	111
Figura 52 - Efeito da relação A/V na remoção de P a vácuo na temperatura de 2023 K (1750 °C).....	111
Figura 53 - Efeito da relação A/V na remoção de P a vácuo na temperatura de 2023 K (1750 °C) com curvas dos modelos cinéticos.	112
Figura 54 - Efeito da maior escala (10 kg) e de uma consequente menor relação A/V ($4,9 \text{ m}^{-1}$), na remoção de P á vácuo para ensaios conduzidos sob maiores pressões (1000 Pa e 80 Pa).	113
Figura 55 - Curvas de $\ln(P_0/P)$ versus At/V e k_{Ps} encontrados pelo coeficiente angulares das linhas de tendência (linhas retas) para os resultados dos experimentos com menor A/V e maior pressão.....	114

Figura 56 – Simulação da quantidade de silício evaporado para $T = 1923\text{ K}$, $A = 0,02\text{ m}^2$ e $p = 1000\text{ Pa}$ em função do tempo. A seta verde indica a quantidade evaporada em 16200 s (4h30min).	115
Figura 57 – Simulação do teor final de fósforo após 10800 s (3 horas) sob pressão de 0,3 Pa e temperaturas de 1923 K (1650 °C) e 2023 K (1750 °C) com relação A/V variável e teor inicial de P de 33 ppm.....	116
Figura 58 - Simulação do teor final de fósforo após 10800 s (3 horas) sob pressão de 0,3 Pa e temperaturas de 1923 K (1650 °C) e 2023 K (1750 °C) com área variável, representada pelo diâmetro do banho, e teor inicial de P de 33 ppm.	117
Figura 59 - Curvas dos coeficientes de transferência de massa para cada etapa (k_L , k_E e k_G) e do global (k_P) em função do diâmetro da superfície do banho.	118
Figura 60 - Comparação entre ensaios com baixa pressão e pressão de 100 Pa. .	119
Figura 61 - Curvas de $\ln(P_0/P)$ versus At/V e k_{Ps} encontrados pelo coeficiente angular da linha de tendência (linha preta) para os resultados do experimento com pressão de 100 Pa.	121
Figura 62 - Corrida com pressão de 10 Pa (Bombas mecânica e roots) refeita com maior tempo. A barra laranja indica a queda de pressão de 10 Pa para 0,023 Pa.	122
Figura 63 - Curvas de k_P para cada etapa e etapa global variando com a pressão.	123
Figura 64 - Efeito da agitação na remoção de P em função do tempo por tratamento a vácuo na temperatura de 1923 K (1650°C) e curvas de simulação da variação no teor de fósforo sob pressão de 250 Pa, 1923 K e $12,6\text{ m}^{-1}$	126
Figura 65 – Variação no teor de P em função do tempo, para diferentes valores de área de superfície exposta ao vácuo, com volume constante de $6 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3$ equivalente a massa de 1,5 kg de silício, pressão de 250 Pa e temperatura de 1923 K (1650 °C). A área é representada pelo diâmetro da superfície do banho.....	127
Figura 66 - Simulação utilizando o modelo para prever a remoção de fósforo com diferentes velocidades de convecção do líquido, para 0,28 Pa, 1923 K e relação A/V de $37,1\text{ m}^{-1}$	128
Figura 67 - Curvas de k_P para cada etapa e etapa global variando com a temperatura.....	129
Figura 68 - Comparação da curva de remoção de fósforo obtida para o silício com 119 ppm com outra de teor inicial de fósforo menor (33 ppm).	130

Figura 69 - Variação do teor de Manganês com o tempo durante os ensaios de remoção de P á vácuo.	131
Figura 70 - Variação do teor de Cálcio com o tempo durante os ensaios de remoção de P á vácuo.	131
Figura 71 - Variação do teor de Cobre com o tempo durante os ensaios de remoção de P á vácuo.	132
Figura 72 - Variação do teor de Alumínio com o tempo durante os ensaios de remoção de P á vácuo.	132
Figura 73 - Previsão teórica de perda de Si por evaporação durante um tratamento a vácuo de 3 horas em função da temperatura.	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites de detecção para três técnicas de análise química comumente utilizadas para silício (em ppm).	31
Tabela 2 - Teores de impurezas metálicas e não-metálicas em lâminas feitas com silício grau metalúrgico de alta pureza.	39
Tabela 3 - Constantes de alguns elementos puros para substituição na Equação (1) e se obter a pressão de vapor (p_i0) em função da temperatura.	42
Tabela 4 - Coeficientes de atividades da Lei de Henry para elementos dissolvidos em silício a 1687 K (1414 °C).	44
Tabela 5 – Composição química do silício antes do tratamento e parâmetros utilizados nos experimentos de remoção de impurezas.	68
Tabela 6 - Parâmetros utilizados nos experimentos de remoção de impurezas.	68
Tabela 7 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios em escala laboratorial.	75
Tabela 8 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios em escala piloto e resultados de remoção de fósforo obtidos.	75
Tabela 9 – Parâmetros experimentais utilizados nas experiências de validação do modelo cinético do efeito da pressão da câmara na remoção de fósforo do Si no trabalho de Zheng e colaboradores (50).	78
Tabela 10 – Parâmetros experimentais utilizados nas experiências de verificação do efeito da temperatura na remoção de fósforo do silício.	79
Tabela 11 - Parâmetros experimentais utilizados nas experiências de verificação do efeito da geometria do banho na remoção de fósforo do silício.	80
Tabela 12 – Composição química da matéria-prima (SiGM de alta pureza) e das amostras tratadas em diferentes temperaturas sob pressão de 5000 Pa por 24 horas.	82
Tabela 13 – Nível de impurezas no SiGM antes de depois do refino a vácuo em forno de feixe de elétrons.	86
Tabela 14 – Composição química média (em ppm) do silício obtido no refino da mistura das regiões mais puras das quatro amostras obtidas nos primeiros ensaios.	87
Tabela 15 – Resultados obtidos para ambos materiais de partida diferentes.	88
Tabela 16 – Ensaios planejados para investigar a remoção de fósforo a vácuo.	91

Tabela 17 - Composição dos diferentes lotes de silício utilizados (em ppm).	92
Tabela 18 - Comparação dos valores obtidos no pirômetro óptico e no termopar nos mesmos instantes.	98
Tabela 19 - Teor de P (em ppm) da matéria-prima e das amostras coletadas durante os ensaios em função da temperatura, da relação área/volume e da pressão (Pa).	102
Tabela 20 - Comparação entre os coeficientes globais de transporte experimentais e teóricos (em m/s).....	104
Tabela 21 - Comparação entre as médias dos coeficientes globais de transporte experimental por temperatura e coeficientes da literatura (em m/s).....	105
Tabela 22 - Comparação dos k_{Ps} obtidos nos experimentos e os previstos pelo modelo com ΔG^0 de Miki et al. (32).	114
Tabela 23 - Resultados da análise química do Si antes do tratamento a vácuo, Si tratado e material condensado nas paredes internas do cadinho durante o tratamento (em ppm).....	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Si - Silício

P - Fósforo

Al - Alumínio.

Ba - Bário.

Ca - Cálcio.

Cu - Cobre.

Fe - Ferro.

K - Potássio.

Mg - Magnésio.

Mn - Manganês.

Na - Sódio.

Ti - Titânio.

V - Volume do banho.

a_i - atividade do elemento i na solução

p_i^e - pressão parcial de equilíbrio de i

p_i^0 - pressão de vapor do elemento i puro

γ_i - coeficiente de atividade do elemento i

X_i - fração molar do elemento i no banho

β_i - coeficiente de separação da impureza i

p_{atm} - pressão atmosférica

K - constante de equilíbrio

p_{atm} - pressão atmosférica

ε_i^J - coeficiente de interação

m_i^0 - massa inicial do elemento i

α_i - coeficiente de volatilização do elemento i

k_P - coeficiente de transporte global da reação para a espécie monoatômica P

k_{P_2} - coeficiente de transporte global da reação para a espécie diatômica P_2

C - concentração de fósforo no tempo t

C_e - concentração de equilíbrio do fósforo

A - área de superfície de evaporação

n - ordem da reação

k_L - coeficiente de transporte no líquido na camada estagnante

k_E - constante de evaporação na superfície

k_G - constante de transporte na fase gasosa

k_0 - constante chamada fator de frequência

Q_{app} - energia de ativação para a evaporação do fósforo do silício

$j_{i,etapa\ y}$ - fluxo de i na etapa y (2,3 ou 4)

p_i^S - pressão parcial de vapor de i na superfície do banho

R - constante universal dos gases perfeitos

T - temperatura

M_{Si} - massa molecular do silício

$D_{Si(g)}$ - coeficiente de difusão molecular do silício na fase gasosa

p_{Si} - pressão parcial de vapor de silício ao longo da direção normal à superfície

p_{tot} - pressão da câmara

z - distância ao longo do eixo z , ou a altura do banho

p_i^C - pressão parcial de vapor de i na superfície de condensação

δ - distância entre a superfície do líquido e a superfície de condensação

x_i^S - fração molar de i gasoso na superfície do banho

$\bar{v}$ - velocidade média das moléculas gasosas

λ_{Si} - caminho livre médio das moléculas de Si na fase gasosa

k_B - constante de Boltzmann ($k_B = 1,3806503 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}^2 \cdot \text{K}$)

m_{Si} - massa da molécula de Si ($m_{Si} = 4,7 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$)

σ_{Si} - diâmetro molecular do Si ($\sigma_{Si} = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)

t - tempo em que o silício permanece no estado líquido

t_0 - tempo inicial

C - concentração de P no silício líquido no tempo t

C_S - concentração de P na superfície do banho

v - velocidade de convecção do líquido

h - altura do banho

r - raio do círculo formado pela superfície do banho

$D_{P(l)}$ - coeficiente de difusão de fósforo no silício líquido

R_P - raio atômico do fósforo ($R_P = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)

η - viscosidade do silício líquido ($\eta = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ para $T = 1923 \text{ K} = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$):

J_0 - corrente na bobina de indução

σ - condutividade elétrica do banho ($\sigma = 1,23 \cdot 10^6$ S/m)

f - frequência característica

ρ - densidade do banho ($\rho = 2,57 \cdot 10^3$ kg/m³)

μ_0 - permeabilidade magnética do vácuo ($\mu_0 = 1,2566 \cdot 10^{-6}$ H/m)

L - dimensão característica

α - coeficiente de volatilização ($\alpha \cong 1$)

M_P - massa molecular de P ($M_P = 3,097 \cdot 10^{-2}$ kg/mol)

p_P^* - pressão de vapor de P no silício líquido em diluição infinita (Pa)

f_P - coeficiente de atividade henriana de P relativo a 1% em peso em diluição infinita

$\%P$ - porcentagem em peso de P

p_P - pressão parcial da espécie P na fase gasosa

$D_{P(g)}$ - coeficiente de difusão de P na fase gasosa

d - diâmetro interno do cadinho

ξ_P - fator de efeito de difusão do vapor de silício na espécie P

σ_P - diâmetro da molécula de P ($2,12 \cdot 10^{-10}$ m)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	22
OBJETIVOS	24
1 REVISÃO DA LITERATURA.....	25
1.1 Cenário global	25
1.2 Silício.....	26
1.3 Silício grau solar para células fotovoltaicas.....	31
1.4 Conceito de vácuo e purificação por fusão a vácuo	39
1.5 Fornos de indução a vácuo	40
1.6 Termodinâmica da purificação a vácuo.....	41
1.7 Cinética da purificação a vácuo	52
1.7.1 Modelo matemático	57
1.7.2 Evaporação de Si	57
1.7.3 Evaporação da espécie gasosa P	60
1.7.4 Evaporação da espécie gasosa P ₂	66
1.8 Estado da arte	67
2 MATERIAIS E MÉTODOS	91
2.1 Metodologia.....	91
2.2 Materiais utilizados.....	92
2.3 Equipamentos utilizados	93
2.3.1 Fornos de indução a vácuo	93
2.3.2 Outros equipamentos	95
2.4 Procedimento para fusão	95
2.5 Medição de temperatura	96
2.6 Medição de pressão.....	99
2.7 Amostragem.....	99

2.8	Análise química.....	101
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	102
3.1	Aplicação do modelo.....	106
3.2	Efeito da temperatura.....	106
3.3	Efeito da relação área/volume.....	110
3.4	Efeito da pressão	118
3.5	Efeito da agitação	124
3.6	Efeito da concentração inicial de fósforo.....	129
3.7	Demais elementos voláteis	130
3.8	Evaporação de silício	133
4	CONCLUSÕES.....	134
	REFERÊNCIAS.....	136
	APÊNDICE A.....	141

INTRODUÇÃO

A demanda mundial por energia elétrica vem crescendo vertiginosamente nas últimas décadas. Estima-se que até 2030 esta demanda aumente em cerca de 55%. É previsto um crescimento de 2,5% para 8,3% para a geração de energia pelas novas fontes renováveis (solar, eólica, marés, e bioenergia) e uma queda de 16% para 14% na participação da energia hidroelétrica, em termos globais (1).

O crescimento da conversão de energia solar já chega a aproximadamente 16,5% ao ano. No geral, as células fotovoltaicas são caras e de baixa eficiência (1), mas este quadro está mudando com o crescimento da indústria e incentivos à produção que significam o ganho de economia de escala para em um futuro próximo se atingir paridade entre o kWh gerado por fontes convencionais e o kWh gerado pela energia solar fotovoltaica.

Mais de 80% das células solares produzidas mundialmente têm o silício como base. A disponibilidade de silício de pureza suficiente tem sido o principal gargalo no crescimento da utilização de energia solar (2). O silício utilizado nas células fotovoltaicas até aproximadamente a década de 90 era fabricado com sobras provenientes da produção do silício de chips, conhecido como silício grau eletrônico (SiGE) (99,9999999% Si). O SiGE é muito mais puro que o exigido para a conversão de energia solar. Hoje existem processos específicos para produzir silício para células fotovoltaicas, chamado de silício grau solar (SiGS), seja por adaptação da rota de produção do SiGE, seja por rotas alternativas, como a de purificação pirometalúrgica do silício bruto, ou silício grau metalúrgico (SiGM) (98 a 99,5% de pureza).

Este trabalho se insere na rota alternativa metalúrgica de purificação e tem como objetivo explorar o refino a vácuo aplicando-o ao SiGM. Esta técnica tem potencial para remoção de uma das principais impurezas contidas no SiGM que afeta as propriedades das células solares: o fósforo. O refino a vácuo, entre outras técnicas pirometalúrgicas de refino de metais, poderia viabilizar a produção de SiGS para células fotovoltaicas de menor custo. Isto abriria uma frente de exportação para o Brasil, que é um dos maiores produtores de SiGM, com cerca de 200 mil toneladas por ano, agregando valor ao produto. O SiGM é vendido a aproximadamente US\$

2,50/kg, enquanto o SiGS varia entre US\$20/kg e US\$60/kg, dependendo da situação do mercado e de sua qualidade.

Apenas 0,03% da energia elétrica consumida atualmente no planeta são geradas através da radiação solar. Porém o crescimento desta modalidade já chega a 40% ao ano, e ainda tem muito espaço para crescer. Uma hora de radiação solar na Terra gera 14 TW de energia, que equivale a praticamente todo o consumo mundial em um ano.

Na conversão de energia solar existem duas frentes principais: a solar térmica e a solar fotovoltaica. Na primeira, a radiação é convertida em calor e este pode ser usado em caldeiras para gerar eletricidade. Na solar fotovoltaica, são utilizados materiais semicondutores para converter diretamente a energia dos fótons em elétrica.

Diversos tipos de materiais semicondutores podem ser utilizados nos painéis de energia solar fotovoltaica, e muitos materiais novos para esta finalidade são descobertos todos os anos. Alguns exemplos destes materiais são: o telureto de cádmio (CdTe), o arsenieto de gálio(GaAs), o germânio (Ge) e o silício (Si). Este último é o mais tradicional e o mais utilizado entre eles.

No geral, a eficiência das células fotovoltaicas é baixa, e seu preço intimidador. É necessário reduzir os custos de produção destes materiais através de processos alternativos aos existentes atualmente, a fim de deixar a geração de energia solar fotovoltaica mais competitiva em relação às outras fontes de energia (1).

O tratamento a vácuo tem se mostrado eficiente na remoção de fósforo contido em Si e outros elementos voláteis como Ca, Al, Mn, Mg, Na, Zn e Cu. Esta técnica é tradicionalmente empregada em processos pirometalúrgicos, tais como o refino de ligas de alta reatividade e materiais com composição controlada, como, por exemplo, remoção de bismuto, arsênico e antimônio de cobre líquido ou produção de aços com baixo nível de impurezas e gases dissolvidos (Hidrogênio e Nitrogênio) (3).

OBJETIVOS

Estudar a remoção de fósforo contido em silício metalúrgico (± 40 ppm de fósforo), visando atingir níveis de fósforo compatíveis com o silício grau solar (<1 ppm de fósforo), por fusão a vácuo, avaliando aspectos termodinâmicos e cinéticos desta remoção.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Cenário global

No ano de 2012, a capacidade global acumulada de energia fotovoltaica atingiu a marca de 102 GW de potência instalada. Esta capacidade equivale a produção anual de 16 usinas a carvão ou reatores nucleares de 1 GW cada. A cada ano estas instalações fotovoltaicas evitam a emissão de mais de 53 milhões de toneladas de CO₂ na atmosfera. A Figura 1 mostra a evolução da capacidade global instalada acumulada desde o ano 2000 em diferentes partes do mundo (4).

Figura 1 – Evolução da capacidade global instalada acumulada desde o ano 2000 em diferentes partes do mundo. Legenda: ROW: Resto do mundo, MEA: Oriente médio e África, APAC: Ásia Pacífico.

Fonte: Adaptado de (4).

Na Figura 2 é mostrada uma previsão baseada em dois cenários. Em um cenário mais pessimista, onde se prevê uma desaceleração no mercado europeu, e um cenário otimista, onde devem se ter políticas orientadas para o crescimento da energia fotovoltaica. Mesmo no cenário pessimista ainda se prevê um elevado aumento na capacidade instalada até 2017 (4).

Figura 2 – Previsão da capacidade global instalada acumulada para os próximos anos em diferentes partes do mundo. Legenda: ROW: Resto do mundo, MEA: Oriente médio e África, APAC: Ásia Pacífico.

Fonte: Adaptado de (4).

1.2 Silício

O silício é um material semicondutor facilmente encontrado na crosta terrestre nas formas de óxidos e silicatos. Na tabela periódica, pertence à família IVA, com número atômico 14, massa atômica 28,08 e ponto de fusão de 1687 K (1414 °C) a pressão ambiente. Sua densidade é de 2330 kg/m³, quando no estado sólido, e de 2570 kg/m³, quando no estado líquido. Classifica-se o silício segundo seu grau de pureza e utilização:

- Silício grau metalúrgico – entre 98,5 e 99,5% de Si;
- Silício grau solar – entre 99,999 e 99,99999% (5 a 7 noves) de Si;
- Silício grau eletrônico – 99,9999999% (9 noves)

Existem ainda nomes comerciais de silício grau metalúrgico modificado por tratamento de refino e lingotamento controlado. São denominados:

- Silício grau químico - utilizado na fabricação de clorosilanos, precursores dos silicones;

- Silício grau metalúrgico melhorado, ou de alta pureza - utilizado para aplicações solares.

O silício grau metalúrgico é utilizado pela indústria do alumínio na elaboração de ligas e na indústria de aço, tanto na elaboração de ligas quanto para desoxidação. O silício grau químico é usado na indústria de silicones, o grau solar na geração elétrica, e o grau eletrônico na fabricação de chips e outros componentes eletrônicos. A Figura 3 apresenta um esquema geral da cadeia de produção de SiGM.

Figura 3 - Representação do processo de produção de SiGM em forno elétrico de redução a partir de sílica e carbono desde a entrada da matéria-prima até o silício britado e classificado.

Fonte: Adaptado de (5).

A cadeia de produção do silício começa na redução da sílica, normalmente na forma de quartzo (SiO₂), o que é feito em fornos elétricos a arco para redução. O quartzo é carregado no forno juntamente com carvão vegetal ou mineral e coque ou madeira, todos com distribuição granulométrica controlada, e reage com o carbono, gerando silício líquido, que é lingotado, britado e classificado. A reação global é a seguinte (6):

Dentro do forno elétrico a arco ocorrem reações complexas em cadeia, com regiões de diferentes faixas de temperatura, podendo variar de 1500 °C a mais de 2000 °C. Além dos compostos mostrados na reação global, estão presentes o monóxido de silício (SiO) no estado gasoso e o carboneto de silício (SiC) no estado sólido. A Figura 4 apresenta uma ilustração representando as reações que ocorrem no interior do forno elétrico a arco de redução de sílica.

Figura 4 - Representação das reações que ocorrem no interior do forno elétrico durante a produção de SiGM.

Fonte: Adaptado de (5).

As impurezas típicas encontradas no SiGM são o Fe, Al, Ca, Ti, Cr, B, P, O e C (6). São provenientes da redução carbotérmica. Os teores de impurezas dependem da qualidade dos materiais empregados nesta primeira etapa (7). Para se produzir 1000 kg de SiGM são necessários os seguintes itens em conjunto:

- 2900 a 3100 kg de quartzo;
- 1200 a 1400 kg de coque;
- 1700 a 2500 kg de carvão;
- 120 a 140 kg de grafite de eletrodos;

- 12,5 a 14 MWh de energia elétrica (8)

Algumas empresas substituem o coque por madeira e o carvão vegetal pelo mineral. Para produzir SiGE, o SiGM reage com ácido clorídrico (HCl) a 573 K (300 °C), gerando o HSiCl_3 , que é submetido a temperaturas da ordem de 1373 K (1100 °C), num reator CVD (processo Siemens), onde se decompõe e é precipitado sobre eletrodos aquecidos de silício puro, dando origem ao SiGE policristalino. A Figura 5 apresenta um esquema do processo de produção de SiGE. As paredes do forno Siemens tem que ser refrigeradas, para impedir que o silício se deposite sobre elas, o que colabora para o aumento no consumo energético e no custo deste processo. O SiGE ainda pode passar por uma última etapa de processamento, que consiste em solidificá-lo na forma monocristalina. Isto é feito por um método chamado Czochralski, representado na Figura 6, onde o silício solidifica lentamente na forma de um bastão cilíndrico que tem movimento rotativo e ascendente na superfície do banho de silício (5).

Figura 5 - Representação do processo tradicional de obtenção de SiGE em forno Siemens.

Fonte: Adaptado de (9).

Figura 6 - Representação do processo de solidificação monocristalina Czochralski. O silício solidifica lentamente na forma de um bastão cilíndrico que tem movimento rotativo e ascendente na superfície do banho.

Fonte: Adaptado de (10).

Para se analisar as impurezas contidas no silício, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, são utilizadas principalmente as seguintes técnicas:

- Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES);
- Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS);
- Espectrometria de massa por ionização secundária (SIMS);
- Espectrometria de massa por ionização por descarga luminescente (GDMS).

As técnicas SIMS e GDMS fornecem a composição química de regiões muito específicas, como o interior de um grão. As técnicas ICP-OES e MS fornecem a composição química geral do material, incluindo as impurezas segregadas nos contornos de grãos durante a solidificação (11). Por este motivo, as amostras neste trabalho foram analisadas por ICP-OES ou MS. A Tabela 1 mostra os limites de detecção típicos de cada técnica para algumas das impurezas encontradas no SiGM.

Tabela 1 – Limites de detecção para três técnicas de análise química comumente utilizadas para silício (em ppm).

Impurezas	Al	B	Cu	P	Zn
GDMS	0,01	0,005	0,01	0,005	0,05
SIMS	0,02	0,07	0,2	<2	0,2
ICP-OES	1	0,5	1	0,5	1

Fonte: Adaptado de (11).

1.3 Silício grau solar para células fotovoltaicas

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez pelo físico francês Alexandre Edmond Becquerel em 1839. Enquanto conduzia experiências eletroquímicas, verificou por acaso que a exposição à luz de eletrodos de platina ou de prata dava origem ao efeito fotovoltaico. Contudo, só em 1883 foram construídas as primeiras células fotoelétricas, por Charles Fritts, que cobriu selênio semicondutor com uma camada extremamente fina de ouro de modo a formar junções elétricas (12).

Até os anos 70, esta tecnologia era limitada às aplicações aeroespaciais. Com a primeira crise do petróleo, passou-se a investigar a utilização de células fotovoltaicas para uso comercial. A maior dificuldade era conciliar eficiência com baixo custo. Isto foi possível na década de 90 utilizando SiGE e obtendo-se uma célula de 35% de eficiência. A partir daí as pesquisas com materiais para células vem avançando. A Figura 7 mostra a participação do tipo de material empregado nas células ao longo dos últimos anos (13).

Figura 7 – Produção de células em MWp em função do tipo de material utilizado. São eles o silício monocristalino, o policristalino, silício amorfo e outros materiais.

Fonte: Adaptado de (13).

Até 1997 as células eram praticamente todas fabricadas com restos de SiGE monocristalino da indústria eletrônica. A partir daí a demanda por células começou a crescer. Passou-se a utilizar o silício policristalino e desenvolver este em função do seu menor custo. Além disso, surgiu interesse na pesquisa de novas rotas para a obtenção do SiGS devido às diferenças entre os níveis de pureza do SiGE e do SiGS e os custos envolvidos na produção de SiGE (13).

Para se fabricar uma célula fotovoltaica, o lingote de silício destinado às células é cortado em finas lâminas em serras de fio. A espessura utilizada atualmente varia entre 250 a 350 μm (14). As lâminas passam por um complexo tratamento químico para remover impurezas. Depois são adicionadas camadas de dopagem por difusão de impurezas tipo n e p através de máscaras em fornos próprios para este fim. São feitas camadas na lâmina dopadas com uma impureza com 3 elétrons na camada de valência, ou tipo p (ex.: B), outras com uma impureza com 5 elétrons na camada de valência, ou do tipo n (ex.: P, As, Sb). Entre estas camadas é deixada uma camada de silício sem dopagem (4 elétrons na camada de valência) para formar um campo elétrico entre as camadas p e n. São adicionados contatos metálicos externos, um revestimento antirreflexo e estas células são montadas em conjunto dentro de uma caixa fechada com vidro, que é conhecida como módulo.

Normalmente a luz solar incide na camada tipo n, liberando elétrons, ou portadores livres, que tendem a migrar para a camada tipo p, que possui lacunas, ou ausência de elétrons. Como não há recombinação de todos estes elétrons e buracos, este movimento de elétrons gera uma diferença de potencial entre as camadas e surge uma corrente elétrica através dos contatos metálicos. A Figura 8 mostra um esquema do funcionamento de uma célula solar fotovoltaica (15).

Figura 8 – Princípio de funcionamento de uma célula solar fotovoltaica.

Fonte: Adaptado de (15).

O custo de um módulo de energia solar pode sofrer variações de até 11% para as tecnologias atuais de fabricação de módulos em função da variação do custo da matéria-prima utilizada, se a eficiência for mantida, indo do silício grau eletrônico ao silício grau metalúrgico de alta pureza.

No passado, a indústria fotovoltaica consumia SiGE, caracterizado pela alta qualidade e alto custo de produção. Atualmente a indústria demanda um silício específico para aplicações fotovoltaicas (SiGS), que requerem qualidade e custo de produção menores. Há duas rotas em desenvolvimento para a produção deste silício: as rotas dos clorossilanos modificada, que se supõe fornecer silício policristalino similar ao convencional utilizado para aplicações eletrônicas (SiGE), e as rotas metalúrgicas, que tem grande potencial para reduzir o custo, mas grandes incertezas referentes ao impacto na eficiência das células e utilização do silício (16). Basicamente, no caso das rotas dos clorossilanos a idéia é modificar o processo Siemens para que fique mais barato. No caso das rotas metalúrgicas, pretende-se tratar o SiGM por processos baseados na evaporação das impurezas, como o refino a vácuo, refino por plasma e o refino por atmosfera oxidante. Têm-se ainda os

processos baseados na separação de fases líquido e sólido, como a solidificação direcional e o refino por solventes. Este último consiste em ligar o Si com elementos que abaixem o seu ponto de fusão, reduzindo o consumo energético. Durante a solidificação, as impurezas e o elemento de liga adicionado são empurrados pela frente de solidificação, ficando na fase líquida, enquanto são formados cristais sólidos de silício puro. Estes cristais podem ser recuperados por filtragem, lixiviação, dissolução eletroquímica, separação gravimétrica ou por indução eletromagnética. Outros metais que podem ser utilizados neste fim são: Fe, Al, Cu, Sb, Sn, Mg, Zn, In, Ni e Ca.

Há ainda o refino por escórias, que se baseia na oxidação das impurezas, seguida da dissolução desta na escória, que depois é separada do silício purificado, o refino por lixiviação, que consiste em segregar as impurezas para os contornos de grão, moer e atacar o silício com soluções ácidas para decapar os grãos, removendo as impurezas. E finalmente o refino por eletrometalurgia, que baseia-se na separação pela diferença na eletronegatividade entre o silício e suas impurezas (17).

O ideal é que as matérias-primas utilizadas sejam as mais puras possíveis para que estes processos gerem um silício com baixo teor de impurezas (18). Braga e colaboradores (13) fizeram um levantamento sobre estas novas rotas. São listados abaixo alguns projetos em desenvolvimento e empresas que buscam baratear o custo do silício para fins fotovoltaicos:

Projeto Crystal Clear

Projeto europeu que engloba nove indústrias, três universidades e quatro centros de pesquisa. Busca possibilitar a produção de módulos solares ao custo de 1 euro por Watt-pico através de pesquisa, desenvolvimento e integração de novas tecnologias de manufatura. Neste caso, o desenvolvimento de processos de produção de matéria-prima estão fora do escopo (16).

Wacker Chemie AG

Empresa alemã que visa aumentar a produção de silício policristalino para fins solares por uma modificação do processo Siemens que utiliza deposição em reatores de leito fluidizado. Essa modificação diminui o tempo de deposição e dispensa ataque químico.

Tokuyama Corporation

Empresa japonesa que iniciou em 2006 uma nova planta de produção de SiGS. Utiliza um processo modificado chamado VLD. Trata-se de decompor o clorosilano sobre um filme de silício líquido. Permite uma taxa de deposição dez vezes mais rápida que o processo Siemens tradicional, o que reduz os custos de produção.

REC Group-REC Silicon

Esta empresa de origem norueguesa propõe uma modificação no processo Siemens visando reduzir o custo também pelo aumento da taxa de produção de silício grau solar. A técnica envolve a utilização de uma resistência em forma de U invertida no reator CVD onde o SiH_4 se decompõe e se deposita sobre esta resistência. Isso envolve um processo contínuo onde os cloretos e o hidrogênio podem ser reciclados.

Chisso Corporation- Chisso solar-grade silicon (CSS)

Empresa japonesa que está projetando um novo processo onde o tetracloreto de silício é reduzido por zinco para produzir um silício com 6 noves de pureza (99,9999%), que é adequado para aplicações fotovoltaicas. Atualmente estão em transição da escala laboratorial para a escala piloto. Planeja-se reciclar o zinco com um processo cíclico a fim de reduzir os custos da produção deste silício.

Projeto SOLSILC

Este projeto já entra no âmbito das novas rotas metalúrgicas para produzir o SiGS. Fazem parte dele institutos de pesquisa e empresas europeias. Utilizam matérias-primas as mais puras possíveis, redução do minério por plasma, e solidificação direcional para obter o SiGS. Deste silício foi obtida uma célula com 10% de eficiência de conversão. Já existe uma planta piloto em operação com capacidade para 100 toneladas por ano de SiGS.

Elkem ASA

Compania norueguesa e maior produtora de SiGM na atualidade. Desenvolveram uma rota metalúrgica para a produção de SiGS que envolve o refino pirometalúrgico e lixiviação. O consumo energético deste processo é baixo em comparação ao processo Siemens, sendo em torno de 25 a 30 kWh/kg na escala laboratorial.

Obtiveram células com eficiência de 15 a 16%. Em 2008 a empresa iniciou a construção da primeira planta industrial de SiGS por rota metalúrgica. Esta planta foi planejada para ter capacidade de produzir 5000 toneladas métricas.

Kawasaki Steel Corporation

Empresa japonesa que está utilizando fornos de fusão por feixe de elétrons e plasma para remover P e B do SiGM.

Apollon Solar – Projeto PHOTOSIL

Projeto francês que engloba indústrias, institutos de pesquisas e fabricantes de equipamentos. O projeto visa produzir SiGS com custo abaixo de 15 euros por kg partindo do SiGM. Inclui refino pirometalúrgico por plasma.

UNICAMP

Grupo de pesquisadores brasileiros da Universidade Estadual de Campinas que desenvolvem estudos de refino em forno de fusão por feixe de elétrons para remoção de fósforo por evaporação e metálicos por fusão zonal.

NTNU e SINTEF

Universidade e instituto de pesquisas noruegueses que desenvolvem em conjunto métodos de produção de SiGS alternativos. Alguns exemplos são processos eletroquímicos de dissolução do quartzo em fluoretos, refino a plasma, refino a vácuo e por escórias (13).

IPT

Projeto do Instituto de Pesquisas Tecnológicas –IPT em parceria com a Companhia Ferroligas Minas Gerais (Minasligas) e o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) no Brasil que busca desenvolver uma rota metalúrgica para produzir SiGS utilizando refino por vácuo, plasma, escórias, e solidificação direcional.

Como o silício grau solar era proveniente de um silício muito mais puro que o necessário, nunca se preocupou em especificar valores de composição química para este produto. Porém, esta questão teve início com as recentes pesquisas em busca

de novas rotas para produção de SiGS. Recentemente foi criada a norma SEMI PV17-0611, que especifica valores máximos de composição química, características dimensionais e de superfície para quatro categorias diferentes de SiGS. A mais flexível especifica um limite de até 0,72 ppm para fósforo (19).

Alguns autores reportam limites maiores, como mostrado na Figura 9, onde foram produzidas diversas células de silício grau eletrônico monocristalino. Cada uma foi dopada com uma impureza diferente em diferentes teores e foram medidas as propriedades elétricas das células geradas. A curva mostra a concentração para vários elementos no silício em função da eficiência da célula solar feita com cada material (20).

Figura 9 - Limites de concentração de impurezas em silício monocristalino para determinação de impurezas que determinam o limiar de degradação de células solares. Cada curva representa a eficiência de uma célula feita de silício dopada com o respectivo elemento em diferentes concentrações.

Fonte: Adaptado de (20).

Pode-se notar que o titânio e o vanádio são os elementos que mais prejudicam a eficiência da célula. O nível em que o teor de fósforo passa a interferir na eficiência

da célula é bastante alto. Mesmo assim o ideal é que se tenha o fósforo na mais baixa concentração possível na matéria-prima, já que ele aumenta a quantidade de portadores livres no silício (elétrons), como foi visto anteriormente. Se for desejado produzir uma camada de silício tipo p com silício de alto fósforo o nível de compensação que seria necessário inviabilizaria a célula (20).

A quantidade de oxigênio deve ser controlada também. A presença de precipitados de dióxido de silício prejudica as propriedades elétricas semicondutoras do silício e dificulta os processos termoquímicos de confecção da célula. É possível controlar a precipitação durante a cristalização e fazer tratamentos térmicos no lingote sólido a fim de aumentar a dispersão dos precipitados (21).

O alto custo do silício grau eletrônico em comparação ao silício grau metalúrgico está ligado diretamente ao consumo energético para a sua produção. A energia gasta por quilograma na produção dos diferentes tipos de silício é de (20):

- Acima de 120 kWh/kg para o SiGE pelo processo Siemens
- De 25 a 30 kWh/kg para o SiGS por rota metalúrgica
- De 14 a 16 kWh/kg para o SiGM na redução em forno elétrico

O SiGM não é usado em aplicações eletrônicas e fotovoltaicas porque suas impurezas metálicas dão origem a baixos níveis no “gap” entre as bandas de condução e valência, o que faz com que a potência fornecida pela célula diminua muito. Além disso, o B e o P têm concentração muito alta (>50 a 100 ppm) para permitir procedimentos de compensação normalmente praticados durante a confecção da célula. Até certos níveis, as impurezas podem ser passivadas na confecção da célula por meio de processos termoquímicos conhecidos como “gettering” e hidrogenação.

A Tabela 2 mostra a composição química de algumas lâminas de silício obtidas diretamente de SiGM de alta pureza, das quais foram fabricadas células solares, atingindo a eficiência de 15%, tempo de vida de 0,93 μ s na lâmina e 2,5 a 4 μ s na célula (20).

Tabela 2 - Teores de impurezas metálicas e não-metálicas em lâminas feitas com silício grau metalúrgico de alta pureza.

Impureza	Amostra 1 (ppm)	Amostra 2 (ppm)	Amostra 3 (ppm)
Al	0,15	0,02	0,14
Ti, V, Cr, Co	<0,005	<0,005	<0,005
Fe	<0,05	<0,05	<0,05
Ni, Cu	<0,01	<0,01	<0,01
Outros metais	<0,01	<0,01	<0,01
O	2,5	3,4	1,5
C	5,1 a 10	6,9 a 10,7	6,3 a 9,9
B	2	1	3
P	1,8	2,7	1,3

Fonte: Adaptado de (20).

1.4 Conceito de vácuo e purificação por fusão a vácuo

O conceito de vácuo remete a qualquer região onde a pressão seja menor que a pressão atmosférica. Para criá-lo, costuma-se retirar o ar de uma câmara fechada de paredes rígidas através de bombas de vácuo, tubulações e válvulas. Algumas dessas bombas funcionam baseadas num pistão rotativo que se move ciclicamente mantendo o processo de retirada do ar para compensar eventuais vazamentos. Num outro tipo as moléculas do ar residual na câmara em que se faz vácuo são arrastadas por um fluxo de vapor (bombas difusoras), reduzindo ainda mais a pressão. Nas bombas criogênicas o ar é condensado pelo frio e as moléculas não circulam mais pelo volume onde se fez vácuo. Nas bombas turbo-moleculares as moléculas são arrastadas por palhetas como em uma turbina (22).

Dentro desta câmara podem ser realizados diversos tipos de processos industriais e de pesquisa. A fusão de metais a vácuo é um exemplo típico, onde a finalidade pode ser evitar oxidação do metal líquido pelo oxigênio do ar, desgaseificar o metal líquido e/ou purificar o metal através da vaporização dos elementos de maior pressão de vapor de equilíbrio que o do metal a ser tratado.

A tecnologia de vácuo progrediu muito nos últimos anos com novos tipos de bombas e novos materiais utilizados como vedantes. Hoje é possível atingir pressões da ordem de 10^{-10} Pa (10^{-12} Torr) nos melhores sistemas (22). Mesmo assim, por mais

eficiente que seja o sistema, sempre sobram moléculas do gás originalmente existente no recipiente. A quantidade de moléculas que restam, por unidade de volume, pode ser utilizada para caracterizar o vácuo. À medida que o vácuo se torna mais perfeito, isto é, quanto menor a pressão, haverão menos moléculas por unidade de volume. À pressão atmosférica normal tem-se cerca de $2 \cdot 10^{19}$ moléculas por centímetro cúbico. Se a pressão for aproximadamente um milionésimo da pressão atmosférica normal o número de moléculas ainda é bem grande: $3 \cdot 10^{13}$ por centímetro cúbico e, mesmo para um nível de vácuo considerado alto, da ordem de 10^{-7} Pa, ainda tem-se cerca de $3 \cdot 10^7$ moléculas em um centímetro cúbico.

A pressão do gás está relacionada com os choques por unidade de tempo que essas moléculas têm com as paredes do recipiente. Quanto melhor o vácuo essas colisões se tornam menos frequentes e, da mesma forma, as colisões entre as próprias moléculas acontecem menos. Estas colisões, entre duas moléculas, são caracterizadas pela distância que as moléculas podem percorrer, em média, entre duas colisões sucessivas, grandeza que os físicos chamam de “caminho livre médio”. (22).

O princípio do processo de refino a vácuo consiste em favorecer a reação de evaporação dos elementos mais voláteis que o metal que se deseja purificar, deslocando o equilíbrio químico no sentido da formação das fases gasosas, através da remoção dos produtos de reação da câmara em que está ocorrendo o processo. Como exemplo, pode-se citar a purificação de lítio metálico (23) onde o sódio e o potássio são removidos por destilação a vácuo. Pode-se citar ainda a purificação de estanho (24), metais refratários (25), ou ainda a perda indesejada de manganês por evaporação no refino de aço sob vácuo (26).

1.5 Fornos de indução a vácuo

São fornos que aquecem a carga por efeito Joule, causado por corrente induzida por uma bobina. O princípio é o mesmo de um transformador, porém nesse caso a bobina é o primário e a carga de material condutor atua como secundário. No secundário atua uma corrente chamada de corrente de Foucault, que é causada pelo fluxo magnético variável gerado pela bobina. A bobina é geralmente fabricada com um tubo de cobre por dentro do qual circula um líquido refrigerante sob alta pressão.

1.6 Termodinâmica da purificação a vácuo

Termodinamicamente, quando os potenciais químicos dos solutos e do solvente nas fases gasosa e líquida forem diferentes, o sistema tenderá ao equilíbrio igualando tais potenciais através de reações de volatilização ou dissolução no líquido. Para que ocorra vaporização preferencial de soluto ao invés de solvente é preciso que a relação molar entre o soluto e o solvente seja maior na fase gasosa que na fase líquida, em condições de equilíbrio.

A Figura 10 apresenta as curvas de pressão de vapor de alguns elementos puros (p_i^0) em função da temperatura. Podem ser derivadas a partir da equação de Vann Laar, que normalmente tem a seguinte forma para metais:

$$\log(p_i^0) = aT^{-1} + b \log T + cT + d \quad (1)$$

onde a, b, c e d são constantes que variam para cada elemento e podem ser encontrados em compêndios de dados termodinâmicos (27).

Figura 10 - Curvas de variação da pressão de vapor padrão de elementos puros em função da temperatura. Os pontos pretos representam os pontos de fusão de alguns elementos.

Fonte: Adaptado de (28).

Pode-se notar que o Si apresenta uma pressão de vapor no estado puro muito inferior à maioria dos elementos apresentados, principalmente em relação ao fósforo monoatômico. Porém, quando uma substância se dissolve numa solução em certa temperatura, a sua pressão de vapor no estado puro decresce de p_i^0 para p_i^e . Será analisado a seguir o efeito deste fenômeno na remoção de impurezas do silício.

A Tabela 3 apresenta os valores de pressão de vapor de alguns elementos puros que geralmente estão presentes na composição química do SiGM.

Tabela 3 - Constantes de alguns elementos puros para substituição na Equação (1) e se obter a pressão de vapor (p_i^0) em função da temperatura.

Elemento	a	b	c	d	T (K)	T (°C)
Si	-20900	-0,565	-	12,9	1685 - 3553	1412 - 3280
Al	-16380	-1,00	-	14,44	933 - 2723	660 - 2450
Ca	-8920	-1,39	-	14,58	1112 - 1756	839 - 1483
Fe	-21080	-2,14	-	19,02	298 - 1809	25 - 1536
Fe	-19710	-1,27	-	15,39	1809 - 3343	1536 - 3070
Cr	-20680	-1,31	-	16,68	298 - 2130	25 - 1857
Ti	-24400	-0,91	-	15,30	1155 - 1943	882 - 1670
B	-29000	-1,00	-	16,00	1000 - 2453	727 - 2180
P ₄	-2740	-	-	9,96	317 - 553	44 - 280

Fonte: Adaptado de (29) apud (27).

Considerando-se que o gás sobre a solução se comporte como um gás ideal, o que é uma aproximação razoável para sistemas metal-gás, e que i esteja na forma monoatômica (30):

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta G_i = RT \cdot \ln a_i \quad (2)$$

$$a_i = \frac{p_i^e}{p_i^0} \quad (3)$$

Onde:

a_i é a atividade do elemento i na solução,

p_i^e é a pressão parcial de equilíbrio (Pa) e

p_i^0 é a pressão de vapor do elemento i puro (Pa).

De acordo com a definição de atividade, pode-se dizer que existe a seguinte relação de a_i com a concentração X_i :

$$a_i = X_i \cdot \gamma_i \quad (4)$$

Onde:

γ_i é o coeficiente de atividade do elemento i,

X_i é a fração molar do elemento i no banho.

É importante ressaltar que as Equações (2) e (3) são válidas para equilíbrios entre líquido e gás sem a presença de gradientes térmicos (30).

As pressões parciais p_i^e e p_i^0 podem ser relacionadas ainda segundo a seguinte expressão (3):

$$p_i^e = p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot X_i \quad (5)$$

No caso do silício, podem-se reescrever as equações (2) e (3) na seguinte forma:

$$a_{Si} = \frac{p_{Si}^e}{p_{Si}^0} = X_{Si} \cdot \gamma_{Si} \quad (6)$$

Dividindo-se a pressão de vapor de equilíbrio de um elemento dissolvido pela pressão de vapor de equilíbrio do silício, tem-se:

$$\frac{p_i^e}{p_{Si}^e} = \beta_i \cdot \frac{X_i}{X_{Si}} \quad (7)$$

$$\beta_i = \frac{p_i^0 \gamma_i}{p_{Si}^0 \gamma_{Si}} \quad (8)$$

onde β_i é o coeficiente de separação da impureza i.

Se β_i for igual a 1, as concentrações de soluto i no silício e na fase gasosa serão iguais, não havendo separação. Se β_i for menor que 1, a concentração de equilíbrio de i no silício é maior que a na fase gasosa, não havendo separação. Finalmente, se β_i for maior que 1, haverá separação, com evaporação de i.

Assumindo-se que o solvente apresente comportamento Raoultiano (silício praticamente puro) e o soluto em diluição infinita apresente comportamento Henriano (impurezas na faixa de ppms), tem-se que $\gamma_{Si} \approx 1$ e $\gamma_i \approx \gamma_i^0$. Assim, rearranjando a Equação 8 e aplicando-se o logaritmo natural em ambos os lados, tem-se:

$$\ln \beta_i = \ln \gamma_i^0 + \ln \frac{p_i^0}{p_{Si}^0} \quad (9)$$

O coeficiente de atividade da Lei de Henry (γ_i^0) pode ser encontrado nas diversas tabulações publicadas. Esse coeficiente é listado para alguns elementos dissolvidos no silício na Tabela 4.

Tabela 4 - Coeficientes de atividades da Lei de Henry para elementos dissolvidos em silício a 1687 K (1414 °C).

Elemento dissolvido no silício	γ_i^0	Elemento dissolvido no silício	γ_i^0
Al	0,370	Bi	29,680
Ca	0,0032	Sb	4,879
Mg	0,0498	Ga	1,749
Fe	0,014	In	5,598
Zn	1,4705	Mn	0,0030
Cu	0,1865	Na	0,466
Ag	2,703	Ti	0,00045
Sn	5,128	B	3,896
Pb	37,481	P	0,4522

Fonte: Adaptado de (28).

Assumindo-se que os elementos diluídos no silício tem comportamento de solução regular, é possível estimar seus coeficientes de atividade para temperaturas maiores que o ponto de fusão do silício de 1687 K (1414 °C). É possível traçar uma curva de β_i em função da temperatura na faixa entre 1687 K (1414 °C) a 2273 K (2000 °C) através da Equação 9 e com os valores encontrados na Tabela 4 (28). Esta curva é mostrada na Figura 11.

Figura 11 - Curva de β_i em função da temperatura para diferentes elementos dissolvidos no silício.

Fonte: Adaptado de (28).

Pode-se notar que a curva do fósforo monoatômico apresenta β_i positivo, ou seja, volatilizará preferencialmente ao silício. Isso acontece para a maioria dos outros elementos relacionados no gráfico, com exceção do boro, do ferro e do titânio, que não podem ser removidos por destilação a vácuo. Geralmente estes elementos são removidos através da formação de compostos que são mais voláteis, como HBO, por exemplo, no caso do boro, e por fusão zonal, no caso do ferro e do titânio.

A pressão parcial de fósforo gasoso sobre silício líquido é de difícil determinação devido ao fósforo ter três espécies gasosas principais. Numa combustão de fósforo vermelho ou branco, a espécie poliatômica P_4 predomina na fase gasosa até cerca de 973 K (700 °C). Acima desta temperatura tem-se a presença da espécie diatômica P_2 , com predominância até 1533 K (1260 °C). Acima desta temperatura surge o fósforo monoatômico e este se torna significativo. As propriedades termodinâmicas destas três espécies determinam a pressão parcial de fósforo na fase gasosa (31).

Alguns pesquisadores estudaram as propriedades termodinâmicas do sistema Si-P. Miki e colaboradores (32) fundiram uma liga Si-P com cerca de 25 ppm de P em

ambiente com pressão parcial de fósforo controlada na faixa de temperaturas entre 1723 K (1450 °C) e 1848 K (1575 °C), obtendo a seguinte variação de energia livre de Gibbs para a reação de dissolução do P no Si:

$$\begin{aligned} \underline{P}_{(\% \text{ massa no Si})} &= \frac{1}{2} P_{2(g)} \\ \Delta G_1^0 &= 139.000(\pm 2000) - 43,4(\pm 10,1)T \text{ [J/mol]} \end{aligned} \quad (10)$$

A variação de energia livre de Gibbs obtida por Miki (32) passou a ser utilizada na maior parte dos trabalhos subsequentes nesta área. Porém, Zaitsev e colaboradores (33) e (34) estudaram uma liga Si-P com 0,09 a 26,5% de fósforo na faixa de temperaturas entre 1507 K (1234 °C) a 1831 K (1258 °C), obtendo a seguinte variação de energia livre de Gibbs para a mesma reação:

$$\begin{aligned} \underline{P}_{(\% \text{ massa no Si})} &= \frac{1}{2} P_{2(g)} \\ \Delta G_1^0 &= 99.500 - 29,46T \text{ [J/mol]} \end{aligned} \quad (11)$$

Um dos métodos utilizados por Miki (32) consistiu em promover o equilíbrio entre ligas Si-P com misturas gasosas de Ar-P, com pressão parcial de fósforo controlada. Os vapores passaram por uma solução aquosa de bromo fria, entre 398 K (125 °C) a 443 K (170 °C). Através de espectrofotometria desta solução, obteve-se a quantidade de fósforo dissolvido, e com isso, a pressão parcial de P_4 . Através de cálculos com constantes de equilíbrio previamente conhecidas, chegaram às pressões parciais de P_2 e P. Zaitsev (33) e (34) questiona este método utilizado por Miki (32) e diz que não apresenta boa precisão. Ele apresentou trabalhos com metodologia diferente, em que as pressões de vapor de equilíbrio foram medidas pelo método estático e por espectrometria de massa, obtendo vários valores de atividade de fósforo em várias concentrações e temperaturas (34). A Figura 12 apresenta um diagrama de fases Si-P com pontos experimentais obtidos por Zaitsev e colaboradores (33) e dados conhecidos na literatura.

Figura 12 – Diagrama de fases Si-P. As linhas sólidas foram obtidas experimentalmente por Zaitsev et al. (33). As linhas tracejadas são dados coletados na literatura pelo mesmo autor.

Fonte: Adaptado de (33).

Destas relações de energia livre em função da temperatura mostradas acima nas Equações 10 e 11, pode-se tirar uma constante de equilíbrio (K) relacionada com a variação de energia livre de Gibbs:

$$K = \frac{\sqrt{p_{P_2}}}{f_P \cdot \%P} \quad (12)$$

onde p_{P_2} é a pressão parcial (Pa) dada por:

$$p_{P_2} = \frac{p_{P_2}^e}{p_{atm}} \quad (13)$$

onde p_{atm} é a pressão atmosférica (101325 Pa). Assim:

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K = -RT \left[\ln \frac{\sqrt{\left(\frac{p_{P_2}^e}{p_{atm}} \right)}}{f_P \cdot \%P} \right] \quad (14)$$

Assim, pode-se chegar a uma expressão para a pressão parcial de equilíbrio da espécie gasosa P_2 (31):

$$p_{P_2}^e = p_{atm} \left\{ f_P \cdot \%P \cdot e^{\left[\frac{-\Delta G_1^0}{(RT)} \right]} \right\}^2 \quad (15)$$

De estudos anteriores (35) apud (32), tem-se o valor da variação de energia livre de Gibbs para a seguinte reação de dissociação atômica da molécula P_2 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} P_{2(g)} &= P_{(g)} \\ \Delta G_2^0 &= 248000 - 59,4T \text{ [J/mol]} \end{aligned} \quad (16)$$

Através das relações anteriores (ΔG^0), é possível deduzir a variação de energia livre de Gibbs e a expressão para a pressão parcial de equilíbrio da espécie gasosa P:

$$\begin{aligned} \underline{P} \text{ (\% massa no Si)} &= P_{(g)} \\ \Delta G_3^0 &= 387000 - 102,8T \text{ [J/mol]} \text{ [Miki et al. (32)]} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\Delta G_3^0 = 347500 - 88,86T \text{ [J/mol]} \text{ [Zaitsev et al. (33) e (34)]} \quad (18)$$

$$\Delta G_3^0 = -RT \ln K = -RT \left[\ln \frac{\left(\frac{p_P^e}{p_{atm}} \right)}{f_P \cdot \%P} \right] \quad (19)$$

$$p_P^e = p_{atm} f_P \cdot \%P \cdot e^{\left[\frac{-\Delta G_3^0}{(RT)} \right]} \quad (20)$$

Da mesma forma que na dissociação atômica da molécula P_2 , tem-se os dados termodinâmicos tabelados para a reação:

$$2P_{2(g)} = P_{4(g)} \text{ [Schlesinger (36) apud (31)]}$$

$$\Delta G_4^0 = -229500 + 154,5T - 0,00313T^2 \text{ [J/mol]} \quad (21)$$

Assim como foi feito para a espécie P , através de combinações matemáticas entre as reações anteriores, é possível deduzir a variação de energia livre de Gibbs e a expressão para a pressão parcial de equilíbrio da espécie gasosa P_4 :

$$\underline{P} \text{ (\% massa no Si)} = 1/4P_{4(g)}$$

$$\Delta G_5^0 = 81625 - 4,775T - 7,825 \cdot 10^{-4}T^2 \text{ [J/mol]} \text{ [Miki et al. (32)]} \quad (22)$$

$$\Delta G_5^0 = 42125 + 9,16T - 7,825 \cdot 10^{-4}T^2 \text{ [J/mol]} \text{ [Zaitsev et al. (33) e (34)]} \quad (23)$$

$$\Delta G_5^0 = -RT \ln K = -RT \left[\ln \frac{\sqrt[4]{\left(\frac{p_{P_4}^e}{p_{atm}} \right)}}{f_P \cdot \%P} \right] \quad (24)$$

$$p_{P_4}^e = p_{atm} \left\{ f_P \cdot \%P \cdot e^{\left[\frac{-\Delta G_5^0}{(RT)} \right]} \right\}^4 \quad (25)$$

onde:

K é a constante de equilíbrio,

p_{atm} é a pressão atmosférica (101325 Pa) e

f_P é o coeficiente de atividade henriana do fósforo, relativo a 1% de fósforo em silício, em fração de massa.

De acordo com o modelo de Wagner (37) apud (31), f_P pode ser definido da seguinte forma:

$$\ln f_i = \sum_{j=2}^n \ln f_i^j = \sum_{j=2}^n \varepsilon_i^j \cdot x_j \quad (26)$$

onde ε_i^j é um coeficiente de interação.

Não se levando em conta o efeito da presença de outras impurezas, tem-se:

$$\ln f_P = \varepsilon_{P \text{ no Si}}^P \cdot x_P = e_{P \text{ no Si}}^P \cdot \%P = \frac{1}{230,3} \cdot \frac{m_{Si}}{m_P} \cdot \varepsilon_{P \text{ no Si}}^P \cdot \%P \quad (27)$$

onde $\varepsilon_{P \text{ no Si}}^P = 13,8(\pm 3,2)$ (38) apud (31)

Com estes valores constrói-se um gráfico da pressão parcial de equilíbrio das espécies gasosas P, P₂ e P₄ em função da concentração de fósforo no silício para uma dada temperatura (31). A Figura 13 apresenta a curva com os dados obtidos por Miki et al. (32) e a Figura 14 os dados obtidos por Zaitsev et al. (33; 34), ambos calculados para a temperatura de 1873 K (1600 °C).

Figura 13 - Pressão parcial de equilíbrio das espécies P, P₂ e P₄ em função da concentração de fósforo no silício líquido a 1873 K (1600 °C). Estimada a partir dos dados termodinâmicos obtidos por Miki et al. (32).

Fonte: Adaptado de (31).

Figura 14 - Pressão parcial de equilíbrio das espécies P , P_2 e P_4 em função da concentração de fósforo no silício líquido a 1873 K (1600 °C). Estimada a partir dos dados termodinâmicos obtidos por Zaitsev et al. (33; 34).

Fonte: Adaptado de (31).

Como pode ser observado nos gráficos, a espécie dominante na fase gasosa é a monoatômica (P) abaixo de 62 ppm para os dados de Miki (32) e abaixo de 26 ppm de P para os dados de Zaitsev (33; 34). De 62 ppm até 19% de P predomina a espécie diatômica P_2 para Miki (32) e de 26 ppm a 14% de P para Zaitsev (33; 34). A espécie tetratômica P_4 torna-se predominante acima de 19% para Miki (32) e 14% para Zaitsev (33; 34). Para temperaturas maiores a faixa de predominância da espécie monoatômica temperatura.

A seguir será apresentada a diferença entre estes dados termodinâmicos aplicados em um modelo com comparação com os dados experimentais. Como os teores típicos de fósforo na matéria-prima utilizada nos experimentos deste trabalho estão em torno de 40 ppm, será considerado no modelo cinético que a espécie de fósforo dominante na fase gasosa é a monoatômica, baseando-se nos dados mostrados acima.

1.7 Cinética da purificação a vácuo

A evaporação preferencial de soluto deve ser analisada sob um aspecto cinético. A razão das velocidades de remoção de soluto e solvente deve exceder a razão das respectivas concentrações no banho:

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{Si}} \geq \frac{X_i}{X_{Si}} = \alpha_i \frac{(m_i^0 - m_i)}{(m_{Si}^0 - m_{Si})} \quad (28)$$

onde m_i^0 é a massa inicial do elemento i

Olette rearranjou esta equação através da equação de velocidade de evaporação de Langmuir, gerando:

$$\alpha_i = \frac{\gamma_i^0 \cdot p_i^0}{p_{Si}^0 \cdot \left(\frac{M_{Si}}{M_i}\right)} \quad (29)$$

onde α_i é o coeficiente de volatilização do elemento i (39).

A Figura 15 mostra as curvas de α_i para diferentes elementos dissolvidos no silício em função da temperatura.

Figura 15 – Relação entre o coeficiente de volatilização (α_i) e a temperatura para diferentes elementos dissolvidos no silício.

Fonte: Adaptado de (28).

O coeficiente de Olette (α_i) impõe que a etapa controladora do processo de volatilização de soluto seja a evaporação na interface metal/atmosfera. Todavia, alguns autores afirmam que se devem considerar pelo menos três etapas básicas de transporte em fornos de indução a vácuo, como o transporte de soluto na fase líquida até a interface, a reação de evaporação na interface e o transporte do soluto na fase gasosa até uma superfície de condensação (3), (40). Neste trabalho serão analisadas as seguintes etapas:

1. Transporte de soluto na fase líquida até próximo da superfície do líquido;
2. Transporte através de uma camada limite estagnante na superfície do líquido;
3. Reação de evaporação na interface líquido/gás;
4. Transporte do soluto na fase gasosa até uma superfície de condensação;
5. Condensação ou remoção das espécies gasosas pelas bombas de vácuo.

Alguns autores (31) sugerem ainda a presença de fases adicionais, como camadas limites estagnantes na fase gasosa. A Figura 16 apresenta uma ilustração de um banho fundido em forno de indução sob vácuo com as etapas básicas e algumas etapas adicionais de remoção de impurezas por vaporização.

Figura 16 - Modelo esquemático representando a remoção de impurezas de um banho fundido a vácuo. As etapas de remoção são: transporte de soluto na fase líquida até a interface líquido/gás (1), transporte na camada limite estagnante na fase líquida (2), reação de evaporação na interface (3), transporte do soluto na fase gasosa até uma superfície de condensação (4) e condensação propriamente dita (5).

Fonte: Adaptado de (31).

A Figura 17 apresenta uma representação cinética do caminho percorrido por uma espécie gasosa ao ser removida do banho, seguindo as cinco etapas apresentadas acima. A etapa 1, de transporte de soluto na fase líquida até próximo da superfície do líquido pode ser desprezada. Como o banho sofre forte agitação devido a indução eletromagnética, assume-se que a etapa 1 não é limitante para a evaporação da espécie gasosa P.

A etapa 5, de condensação ou remoção das espécies gasosas pelas bombas de vácuo, também pode ser desprezada para o caso de fornos de indução sob vácuo com refrigeração nas paredes. Pode-se considerar que esta etapa não é a etapa

controladora, pois a área de condensação é muito extensa e refrigerada, além de grande parte dos gases gerados serem arrastados para fora da câmara pelas bombas de vácuo.

Figura 17 - Esquema cinético de remoção de espécies gasosas do líquido por evaporação. No caso, i pode representar tanto as espécies P, P_2 ou Si.

Fonte: Adaptado de (31).

Deve ainda ser analisada a evaporação de solvente. Sendo a concentração de soluto muito baixa, o transporte do soluto na fase gasosa pode concorrer com o vapor de solvente. Como visto anteriormente, nas faixas de concentração de fósforo presentes no SiGM, as espécies predominantes na fase gasosa são a mono e a diatômica. A evaporação de ambas as espécies e do silício será analisada a seguir. As equações de velocidade para as espécies mono e diatômica podem ser expressas como (40):

$$-\frac{dC}{dt} = k_P \cdot \frac{A}{V} \cdot (C - C_e)^n \quad (30)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_{P_2} \cdot \frac{A}{V} \cdot (C - C_e)^n \quad (31)$$

onde:

k_P é o coeficiente de transporte global da reação para a espécie monoatômica P,

k_{P_2} é o coeficiente de transporte global da reação para a espécie diatômica P_2 ,

C é a concentração de fósforo no tempo t ,

C_e é a concentração de equilíbrio do fósforo,

A é a área de superfície de evaporação,

V é o volume de líquido e

n é a ordem da reação.

Assumindo-se que a evaporação de P siga uma cinética de primeira ordem, e a evaporação de P_2 siga a de segunda ordem, como é relatado na literatura, obtém-se por integração das Equações 30 e 31:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_P \cdot \frac{A}{V} \cdot t \quad (\text{para P}) \quad (32)$$

$$-\frac{1}{C} + \frac{1}{C_0} = -k_{P_2} \cdot \frac{A}{V} \cdot t \quad (\text{para } P_2) \quad (33)$$

Como as etapas 1 e 5 foram desprezadas, o coeficiente global de transporte k_P pode ser definido por:

$$\frac{1}{k_P} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_E} + \frac{1}{k_G} \quad (34)$$

onde:

k_L é o coeficiente de transporte no líquido na camada estagnante,

k_E é a constante de evaporação na superfície e

k_G é a constante de transporte na fase gasosa.

Para determinar qual é a etapa controladora do processo, esses coeficientes devem ser analisados separadamente. Já o k_P pode ser determinado teoricamente pela equação acima, ou experimentalmente através da inclinação da curva de $\ln \frac{\%i_t}{\%i_0}$ versus $\frac{A}{V} \cdot t$, assim como é possível a energia de ativação experimental para a evaporação do fósforo do silício pelo coeficiente linear da curva:

$$k_P = k_0 \exp\left(\frac{-Q_{app}}{RT}\right) \quad (35)$$

onde:

k_0 é uma constante chamada fator de frequência e

Q_{app} é a energia de ativação para a evaporação do fósforo do silício.

1.7.1 Modelo matemático

Foi utilizado um modelamento matemático para prever a cinética de remoção do fósforo em função da alteração dos principais parâmetros que a afetam, tais como temperatura, pressão de vácuo na câmara, relação área volume (A/V), agitação e teor inicial de fósforo. Este modelo descrito a seguir é baseado principalmente no trabalho de Zheng, S.S. et al (31) e foi adaptado para os equipamentos e parâmetros utilizados no presente trabalho.

1.7.2 Evaporação de Si

A evaporação de silício deve ser considerada nos cálculos cinéticos, já que seus átomos ocupam praticamente toda a superfície de evaporação do banho. O silício pode ser tratado como substância pura, e pode-se considerar que a evaporação deste elemento se dá em toda a superfície do banho. A evaporação de Si na interface pode ser tratada utilizando-se a equação de Hertz-Langmuir-Knudsen (31):

$$j_{Si,etapa3} = \frac{\alpha A(p_{Si}^e - p_{Si}^S)}{\sqrt{2\pi RT M_{Si}}} \quad (36)$$

Os parâmetros das equações e os valores utilizados neste trabalho (em parênteses) são descritos a seguir:

$j_{Si,etapa3}$ é o fluxo de Si na etapa 3 (evaporação na interface líquido/gás) (mol/s),

α é o coeficiente de evaporação na superfície ($\alpha = 1$),

A é a área de superfície na interface líquido/gás ($A = 7,54 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$),

p_{Si}^e é a pressão parcial de equilíbrio do Si ($p_{Si}^e = 1,51 \text{ Pa}$, para $T=1923 \text{ K}$ ($1650 \text{ }^\circ\text{C}$),

$p_{Si}^e = 5,06 \text{ Pa}$, para $T=2023 \text{ K}$ ($1750 \text{ }^\circ\text{C}$), assumindo-se $X_{Si} = 0,995$ e $\gamma_{Si}=1$).

p_{Si}^S é a pressão parcial de vapor de silício na superfície do banho (Pa),

R é a constante universal dos gases perfeitos ($R = 8,31541 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$),

T é a temperatura (K), e

M_{Si} é massa molecular do silício ($M_{Si} = 2,809 \cdot 10^{-2}$ kg/mol)

Na etapa 4, deve-se levar em conta o fluxo difusivo e o fluxo convectivo:

$$\dot{J}_{Si,etapa4} = -\frac{AD_{Si(g)}dp_{Si}}{RT dz} + \frac{p_{Si}}{p_{tot}}(\dot{J}_{P,etp4} + \dot{J}_{P_2,etp4} + \dot{J}_{Si,etp4} + \dot{J}_{res}) \quad (37)$$

onde:

$\dot{J}_{P,etapa4}$, $\dot{J}_{P_2,etapa4}$, $\dot{J}_{Si,etapa4}$ e $\dot{J}_{res}$ são os fluxos das espécies gasosas P, P₂, Si e gás residual na fase gasosa, respectivamente,

$D_{Si(g)}$ é o coeficiente de difusão molecular do silício na fase gasosa (m²/s),

p_{Si} é a pressão parcial de vapor de silício ao longo da direção normal à superfície (Pa),

p_{tot} é a pressão da câmara ($p_{tot} = 0,02$ Pa),

d é o diâmetro interno do cadinho ($d = 0,098$ m) e

z é a distância ao longo do eixo z, ou a altura do banho (m)

O vapor de silício é o principal componente da fase gasosa, sendo assim os fluxos dos outros elementos podem ser desprezados. Assim, integrando-se a equação 37, tem-se:

$$\dot{J}_{Si,etapa4} = \frac{AD_{Si(g)}p_{tot}}{RT\delta} \ln\left(\frac{p_{tot}-p_{Si}^C}{p_{tot}-p_{Si}^S}\right) \quad (38)$$

onde:

p_{Si}^C é a pressão parcial de vapor de silício na superfície de condensação (Pa), e pode ser considerado igual a zero nas condições deste trabalho (condição de contorno da integral) e

δ é a distância entre a superfície do líquido e a superfície de condensação ($\delta = 0,5$ m), desconsiderando a camada estagnante do gás (31).

$$\frac{p_{Si}^S}{p_{tot}} = x_{Si}^S \quad (39)$$

onde:

x_{Si}^S é a fração molar do silício gasoso na superfície do banho ($x_{Si}^S = 0,995$) (assumindo-se que não há variação de composição do silício na evaporação).

$$j_{Si,etapa4} = - \frac{AD_{Si(g)}}{RT\delta} \frac{\ln(1-x_{Si}^S)}{x_{Si}^S} p_{Si}^S \quad (40)$$

De acordo com a suposição do estado quasi-estacionário, que assume que a concentração de um complexo intermediário não altera a escala de tempo de formação do produto, $j_{Si,etapa3} = j_{Si,etapa4} = j_{Si}$, que é o fluxo de Si em equilíbrio (em mol/s). Assim, combinando as Equações 36 e 40 é possível eliminar p_{Si}^S e assim achar k_{Si} , que é o coeficiente de transferência de massa total de Si (em m/s) (31):

$$p_{Si}^S = p_{Si}^e + \frac{AD_{Si(g)}}{RT\delta} \cdot \frac{\ln(1-x_{Si}^S)}{x_{Si}^S} \cdot p_{Si}^S \cdot \frac{\sqrt{2\pi RTM_{Si}}}{\alpha A} \quad (41)$$

$$x_{Si}^S = \frac{p_{Si}^e}{p_{tot}} + \frac{D_{Si(g)}}{\alpha\delta} \cdot \sqrt{\frac{2\pi M_{Si}}{RT}} \cdot \ln(1 - x_{Si}^S) \quad (42)$$

$$j_{Si} = A \frac{k_{Si}}{RT} p_{Si}^e \quad (43)$$

$$\frac{1}{k_{Si}} = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi M_{Si}}{RT}} - \frac{\delta}{D_{Si(g)}} \cdot \frac{x_{Si}^S}{\ln(1-x_{Si}^S)} \quad (44)$$

O componente principal na fase gasosa é o silício, com fósforo e outras impurezas na faixa de partes por milhão. Assim, a colisão molecular entre silício e fósforo pode ser considerada irrelevante. Com isso, pode-se definir o coeficiente de difusão molecular do silício na fase gasosa como:

$$D_{Si(g)} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda_{Si} = \frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{k_B^3}{\pi^3 m_{Si}} \right)} \cdot \frac{T^{3/2}}{p \sigma_{Si}^2} \quad (45)$$

Os parâmetros da equação e os valores utilizados neste trabalho (em parênteses) são descritos a seguir:

$\bar{v}$ é a velocidade média das moléculas gasosas (m/s),

λ_{Si} é o caminho livre médio das moléculas de Si na fase gasosa (m),

k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 1,3806503 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}^2 \cdot \text{K}$),

m_{Si} é a massa da molécula de Si ($m_{Si} = 4,7 \cdot 10^{-26}$ kg),

p é a pressão na câmara ($p = 0,02$ Pa) e

σ_{Si} é o diâmetro molecular do Si ($\sigma_{Si} = 2,4 \cdot 10^{-10}$ m)

Pode-se considerar que a evaporação de silício ocorre a uma taxa constante quando não é considerado o efeito das impurezas. Assim, a evaporação acumulada de silício em função do tempo (J_{Si}), ou perda de massa de Si (em kg) por evaporação durante um período de tempo, é descrita pela equação:

$$J_{Si} = j_{Si}(t - t_0)M_{Si} = AM_{Si} \frac{k_{Si}}{RT} p_{Si}^e (t - t_0) \quad (46)$$

onde:

t é o tempo em que o silício permanece no estado líquido (s) e

t_0 o tempo inicial (s).

1.7.3 Evaporação da espécie gasosa P

Etapa 2: Transporte através de uma camada limite estagnante na superfície do líquido (k_L)

Muitas teorias foram propostas para modelar o coeficiente de transporte na fase líquida até a interface líquido/gás (k_L). A mais simples defende que a agitação convectiva causada pelo campo magnético mantém uma concentração homogênea das espécies envolvidas no banho exceto por uma camada fina junto à interface líquido/gás (40). No caso do emprego de banhos aquecidos por indução, é natural que ocorra convecção forçada. Neste caso, pode-se empregar, por exemplo, o modelo de Machlin, o qual é indicado para velocidades altas como as geradas por fornos de indução. Neste caso, a taxa de remoção de fósforo do silício pode ser expressa por:

$$-\frac{dC}{dt} = 2(C - C_S) \sqrt{\frac{2D_{P(L)}v}{\pi r h^2}} \quad (47)$$

onde:

C é a concentração de P no silício líquido (mol/m³),

C_S é a concentração de P na superfície do banho (mol/m^3),

v é a velocidade de convecção do líquido ($v = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ m/s}$),

h é a altura do banho (m),

r é o raio do círculo formado pela superfície do banho (adotou-se o raio interno do cadinho, $r = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) e

$D_{P(l)}$ é coeficiente de difusão de fósforo no silício líquido (m^2/s), que pode ser estimado pela equação de Stokes-Einstein modificada:

$$D_{P(l)} = \frac{k_B T}{4\pi\eta R_P} \sqrt{\left(\frac{1}{2} + \frac{m_P}{2m_{Si}}\right)} \quad (48)$$

onde:

R_P é o raio atômico do fósforo ($R_P = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) e

η é a viscosidade do silício líquido ($\eta = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ para $T=1923 \text{ K} = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$):

$$\log \eta = -0,727 + \frac{819}{T} \quad (49)$$

O fluxo molar de fósforo através da camada limite ($j_{P,etapa2}$) (mol/s) é:

$$j_{P,etapa2} = -V \frac{dC}{dt} = k_L \cdot A(C - C_S) \quad (50)$$

onde:

k_L é o coeficiente de transferência de massa de P na etapa 2 (m/s).

O coeficiente de transferência de massa pode ser expresso pela equação a seguir (41):

$$k_L = \sqrt{\frac{8D_{P(l)}v}{\pi r}} \quad (51)$$

Para obtenção deste coeficiente, a dificuldade do cálculo está na avaliação da velocidade de convecção do líquido (v), que é criada pela interação entre as correntes induzidas e o campo magnético, resultando em forças eletromagnéticas no

interior do fluido e agitando o banho. Existem modelos para o cálculo dessa velocidade baseado nas características do campo magnético e do metal, porém a dificuldade em se medir esse campo, principalmente com a interação com o cadinho, impossibilita análises mais profundas desse parâmetro. O silício sólido não aquece por indução, o que só ocorre após sua fusão. Assim, é necessário utilizar cadinhos que aqueçam por indução, como os de grafite, para poder fundir o silício. Alguns autores afirmam que para fornos de indução nos quais a indução age somente no líquido, o “tempo de vida” do líquido na superfície “r/v” é da ordem de 1 segundo. Para montagens como as feitas nesse trabalho, nas quais a indução não atua somente no líquido, esse tempo tende a aumentar, tornando o coeficiente menor e, portanto aumentando o efeito do transporte no líquido (41). A velocidade de convecção no líquido pode ser calculada através da velocidade característica do banho (U_0). Szekely, Chang e Johnson (42) desenvolveram uma equação empírica para determinar essa velocidade característica de banhos (U_0) agitados por indução:

$$v = U_0/L^2 \quad (52)$$

$$U_0 \cong J_0 \sqrt{\frac{\sigma f}{\rho}} \mu_0 L^2 \quad (53)$$

Os parâmetros da equação e os valores utilizados neste trabalho (em parênteses) são descritos a seguir:

J_0 é a corrente na bobina de indução ($J_0 = 85$ A),

σ é a condutividade elétrica do banho ($\sigma = 1,23 \cdot 10^6$ S/m),

f é a frequência característica ($f = 7000$ Hz),

ρ é a densidade do banho ($\rho = 2,5 \cdot 10^3$ kg/m³),

μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo ($\mu_0 = 1,2566 \cdot 10^{-6}$ H/m), e

L é a dimensão característica (adotou-se o diâmetro do banho, $L = 9,8 \cdot 10^{-2}$ m) (30), (42).

Alguns autores utilizam a velocidade de 0,1 m/s estimada por Machlin (43) apud (31) e prevista teoricamente por Tarapore e Evans (44) e (45) apud (31). Para o caso do silício a temperatura de 1923 K (1650 °C) e utilizando-se os parâmetros apresentados acima, obtém-se $v = 0,2$ m/s pela Equação 52.

Etapa 3: Reação de evaporação na interface metal/gás (k_E)

O fluxo de P ($j_{P,etapa3}$) (mol/s) sendo evaporado na interface pode ser tratada utilizando-se a equação de Hertz-Langmuir-Knudsen:

$$j_{P,etapa3} = \frac{\alpha A (p_P^e - p_P^S)}{\sqrt{2\pi R T M_P}} \quad (54)$$

onde:

α é o coeficiente de volatilização ($\alpha \cong 1$),

p_P^e é a pressão parcial de equilíbrio de P (Pa),

p_P^S é a pressão parcial de fósforo no gás na interface líquido/gás (Pa) e

M_P é a massa molecular de P ($M_P = 3,097 \cdot 10^{-2}$ kg/mol)

$$p_P^* = \frac{p_P^e}{f_P \cdot \%P} = p_{atm} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_2^0}{RT}\right) \quad (55)$$

$$\%P = \frac{100 M_P}{\rho_{Si}} C_S \quad (56)$$

p_P^* é a pressão de vapor de P no silício líquido em diluição infinita (Pa),

f_P é o coeficiente de atividade henriana de P relativo a 1% em peso em diluição infinita e

$\%P$ é a porcentagem em peso de P.

Se o vácuo for considerado perfeito sobre o banho, p_P^S será igual a zero e a taxa de evaporação será máxima. Ter um vácuo perfeito é considerado impossível. Por mais eficiente que seja o sistema, por mais avançadas que sejam as bombas de vácuo utilizadas e por mais cuidadoso que seja o sistema de juntas e soldas sempre há um pequeno vazamento e a pressão chega a um valor mínimo que não pode mais ser reduzida (22).

Porém, a fim de simplificar os cálculos, pode-se considerar que este vácuo perfeito corresponde a dizer que todas as moléculas evaporadas são subsequentemente removidas ou condensadas, ou seja, que a pressão da câmara é menor do que a pressão de vapor de equilíbrio das espécies gasosas que estão evaporando.

Através das relações mostradas nas Equações 55 e 56, e rearranjando e integrando a equação 54, tem-se:

$$j_{P,etapa3} = \frac{100\alpha p_P^* f_P}{\rho_{Si}} \sqrt{\frac{M_P}{2\pi RT}} \cdot A \cdot C_S \quad (57)$$

$$j_{P,etapa3} = k_E A C_S \quad (58)$$

$$k_E = \frac{100\alpha p_P^* f_P}{\rho_{Si}} \sqrt{\frac{M_P}{2\pi RT}} \quad (59)$$

onde k_E é o coeficiente de transferência de massa de P na etapa de reação de evaporação na interface metal/gás (m/s)

Etapa 4: Transporte do soluto na fase gasosa até uma superfície de condensação (k_G)

O fluxo total de P na fase gasosa ($j_{P,etapa4}$) (mol/s) é igual a somatória do fluxo difusivo e do fluxo convectivo de P:

$$j_{P,etapa4} = -\frac{A \cdot D_{P(g)} \cdot d \cdot p_P}{RT \cdot dz} + \frac{p_P}{p_{tot}} (j_{P,etapa4} + j_{P_2,etapa4} + j_{Si,etapa4} + j_{res}) \quad (60)$$

onde:

p_P é a pressão parcial da espécie P na fase gasosa (Pa),

$D_{P(g)}$ é o coeficiente de difusão de P na fase gasosa (m²/s),

d é o diâmetro interno do cadinho ($d = 9,8 \cdot 10^{-2}$ m), e

$j_{P,etapa4}$, $j_{P_2,etapa4}$, $j_{Si,etapa4}$ e j_{res} são, respectivamente, os fluxos de P, P₂, Si e gás residual na câmara na etapa de transporte de soluto na fase gasosa até uma superfície de condensação (mol/s).

Pode-se considerar que a difusão da espécie P na fase gasosa segue a suposição do estado quasi-estacionário. Os fluxos das espécies P e P₂ podem ser ignorados se comparados ao fluxo de Si. O gás residual no interior da câmara pode ser considerado como estagnante. Assim, rearranjando e integrando a Equação 60:

$$j_{Si,etapa4} = -\frac{A \cdot D_{P(g)} \cdot p_{tot}}{RT \cdot \delta} \left(\frac{p_{tot} j_{P,etapa4} - p_P^S j_{Si,etapa4}}{p_{tot} j_{P,etapa4} - p_P^C j_{Si,etapa4}} \right) \quad (61)$$

onde:

p_P^S é o vapor de pressão de P na superfície do líquido (Pa), e

p_P^C é a pressão parcial de P na superfície de condensação (Pa).

Substituindo a Equação 40 na 60 e considerando p_P^C e p_{Si}^C iguais à zero na superfície fria de condensação, tem-se:

$$j_{P,etapa4} = j_{Si,etapa4} \frac{p_P^S}{p_{tot}} \left[\frac{1}{1 - e^{\xi_P}} \right] \quad (62)$$

$$j_{P,etapa4} = -\frac{A D_{P(g)}}{RT \delta} \cdot \frac{\xi_P}{1 - e^{\xi_P}} \cdot p_P^S \quad (63)$$

onde:

ξ_P é o fator de efeito de difusão do vapor de silício na espécie P:

$$\xi_P = \frac{D_{Si(g)}}{D_{P(g)}} \cdot \ln(1 - x_{Si}^S) \quad (64)$$

A Equação 62 demonstra que o fluxo de vapor de fósforo depende do fluxo de vapor de silício, e como este é a espécie dominante na fase gasosa, o fósforo molecular colide com o silício ao invés do próprio fósforo. Assim:

$$D_{P(g)} = \frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{k_B^3}{\pi^3} \right)} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{2m_P} + \frac{1}{2m_{Si}} \right)} \cdot \left[\frac{T^{3/2}}{p \left(\frac{\sigma_P + \sigma_{Si}}{2} \right)^2} \right] \quad (65)$$

$$k_G = \frac{D_{P(g)}}{\delta} \cdot \frac{\xi_P}{e^{\xi_P} - 1} \quad (66)$$

onde:

k_G é o coeficiente de transferência de massa de P na etapa de transporte do soluto na fase gasosa até uma superfície de condensação (m/s),

σ_P é o diâmetro da molécula de P ($2,12 \cdot 10^{-10}$ m)

Coeficiente de transporte global da reação para a espécie monoatômica P (k_P)

De acordo com a suposição do estado quasi-estacionário, $j_{P,etp2} = j_{P,etp3} = j_{P,etp4} = j_P$. Substituindo-se a Equação 63 na 54, obtém-se:

$$p_P^e = \frac{j_P}{A} \left(\frac{\sqrt{2\pi RT M_P}}{\alpha} + \frac{RT}{k_G} \right) \quad (67)$$

Das Equações 19, 55, 56 e 67, tem-se:

$$C_S = \left(\frac{1}{k_E} + \frac{R \cdot T \cdot \rho_{Si}}{100 \cdot k_G \cdot p_P^e \cdot f_P \cdot M_P} \right) \frac{j_P}{A} \quad (68)$$

Para simplificar os cálculos, será utilizada uma nova variável no lugar de k_G . A eliminação de C_S pela Equação 50 gera:

$$j_P = \frac{AC}{\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_E} + \frac{RT \rho_{Si}}{100 k_G p_P^e f_P M_P}} \quad (69)$$

$$\frac{1}{k_P} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_E} + \frac{1}{k_G'} \quad (70)$$

$$k_G' = \frac{100 p_P^* f_P M_P}{RT \rho_{Si}} k_G \quad (71)$$

1.7.4 Evaporação da espécie gasosa P_2

A formação da espécie diatômica na interface líquido-gás é rápida em concentrações altas de fósforo. Os coeficientes em cada etapa podem ser obtidos semelhantemente aos da espécie monoatômica, conforme as seguintes equações (31):

$$p_{P_2}^* = p_{atm} \cdot \left[\exp\left(\frac{-\Delta G_1^0}{RT}\right) \right]^2 \quad (72)$$

$$p_{P_2} = p_{P_2}^* \cdot (f_P \% P)^2 \quad (73)$$

$$\frac{1}{k_{P_2}} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_E} + \frac{1}{k_{G'}} \quad (74)$$

$$k_L = \left(\frac{8D_{P(l)}v_m}{\pi r} \right)^{1/2} \quad (75)$$

$$k_E = \frac{100\alpha \cdot p_{P_2}^* \cdot f_{P_2}^2}{\rho_{Si}} \sqrt{\frac{M_{P_2}}{2\pi RT}} \quad (76)$$

$$k_G = \frac{D_{P_2(g)}}{\delta} \cdot \frac{\xi_{P_2}}{e^{\xi_{P_2}} - 1} \quad (77)$$

$$\xi_{P_2} = \frac{D_{Si(g)}}{D_{P_2(g)}} \ln(1 - x_{Si}^S) \quad (78)$$

$$k'_G = \frac{100p_{P_2}^* \cdot f_{P_2}^2 M_{P_2}}{RT\rho_{Si}} k_G \quad (79)$$

1.8 Estado da arte

Suzuki e colaboradores (46) reduziram o teor de fósforo de silício grau metalúrgico de 32 para 6 a 7 ppms em 6 horas de tratamento a 1550 °C. A Figura 18 mostra um gráfico com as taxas de remoção de P, Al e Ca obtidas nos experimentos.

Figura 18 - Taxas de remoção de P, Ca e Al do SiGM com concentração inicial de 32 ppm de P, 440 ppm de Ca e 3440 ppm de Al, sob pressão de 0,027 Pa e para as temperaturas de 1723 K (1450 °C) e 1823 K (1550 °C) em função do tempo.

Fonte: Adaptado de (46).

Pode-se notar que as diferentes impurezas são removidas do silício com taxas diferentes, o que concorda com a teoria exposta nos capítulos anteriores. Concluíram que a remoção de P e Ca são controladas pela difusão destes elementos do líquido até a interface líquido/gás.

Yuge e colaboradores (47) trataram SiGM em dois níveis de pressão diferentes visando remover alumínio, cálcio e fósforo. A Tabela 5 mostra a composição química do silício antes do tratamento e a Tabela 6 os parâmetros utilizados.

Tabela 5 – Composição química do silício antes do tratamento e parâmetros utilizados nos experimentos de remoção de impurezas.

Impureza	Concentração
P	20-27 ppm
Al	570-900 ppm
Ca	80-150 ppm
Fe	440-600 ppm
Ti	31-60 ppm
B	22-30 ppm
C	500-830 ppm

Fonte: Adaptado de (47).

Tabela 6 - Parâmetros utilizados nos experimentos de remoção de impurezas.

	Pressão	Tempo	Temperatura	Massa
Ensaio em baixa pressão	$8,0 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-2}$ Pa	0 – 7,2 ks	1722 K a 1915 K (1449 °C a 1642 °C)	$2 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$ e 1 kg
Ensaio em alta pressão	4 a 190 Pa	0 – 60 ks	1733 K a 1823 K (1460 °C a 1550 °C)	5 kg

Fonte: Adaptado de (47).

A Figura 19, a Figura 20 e a Figura 21 mostram gráficos com os resultados de remoção de P, Al e Ca, respectivamente, em função do tempo para os ensaios de baixa pressão, e a Figura 22 mostra os resultados da remoção de fósforo para os ensaios de alta pressão.

Figura 19 – Variação no teor de fósforo no silício líquido durante o refino sob baixa pressão.

Fonte: Adaptado de (47).

Figura 20 - Variação no teor de alumínio no silício líquido durante o refino sob baixa pressão.

Fonte: Adaptado de (47).

Figura 21 - Variação no teor de cálcio no silício líquido durante o refino sob baixa pressão.

Fonte: Adaptado de (47).

Figura 22 - Variação no teor de fósforo no silício líquido durante o refino sob alta pressão.

Fonte: Adaptado de (47).

Pode-se notar que para o fósforo a variação de temperatura não é tão expressiva quanto à variação de pressão. O alumínio e o cálcio são mais fortemente influenciados pela temperatura, tendo sua remoção acelerada com o aumento da temperatura. Os autores obtiveram as seguintes expressões para os coeficientes de transporte de massa para o P, Al e Ca:

$$\ln k_P = -2,29 - 15600T^{-1} \text{ (m/s)},$$

$$\ln k_{Al} = 0,72 - 22400T^{-1} \text{ (m/s)},$$

$$\ln k_P = -0,60 - 17700T^{-1} \text{ (m/s)}$$

E as seguintes energias de ativação:

$$Q_P = 130 \text{ kJ/mol},$$

$$Q_{Al} = 186 \text{ kJ/mol},$$

$$Q_{Ca} = 147 \text{ kJ/mol}.$$

Foi deduzida ainda a seguinte expressão para a taxa de evaporação de silício:

$$\ln V_{Si} = 8,29 - 32000T^{-1} \text{ (kg/m}^2\text{s)}.$$

Concluíram que a remoção destes elementos é controlada pelo transporte difusivo no líquido e evaporação na superfície, e que a remoção de fósforo obedece à cinética de primeira ordem.

Em outro trabalho, Yuge e colaboradores (48) fundiram SiGM de alta pureza sob vácuo removendo fósforo, que teve seu teor reduzido de 27 para 0,2 ppm a 1770 K (1497 °C) sob 6,7 Pa de pressão. A Figura 23 mostra os resultados para do teor de fósforo em função do tempo para este refino.

Figura 23 – Resultados da variação do teor de fósforo na fusão de silício sob vácuo em função do tempo. São apresentadas curvas com diferentes massas (de 5 a 6 kg) e teores iniciais de fósforo.

Fonte: Adaptado de (48).

Pode-se notar que os resultados são semelhantes aos do ensaio com 190 Pa mostrado na Figura 22. À pressão de 5 Pa, a cinética de remoção de fósforo não sofreu grandes variações em relação a de 190 Pa. Isso indica que deve haver certo patamar de pressão abaixo do qual a taxa de remoção é potencializada. A pequena variação de massa entre os ensaios parece não ter tido efeito na taxa de remoção de fósforo.

Zheng e colaboradores (27; 49) desenvolveram um modelo cinético levando em consideração a evaporação das espécies mono e diatômica (P e P_2). Fizeram experiências de remoção de fósforo em forno de indução a vácuo em escala piloto. Fundiram amostras de 80 kg de SiGE dopado com fósforo. Em cada experiência variou-se a pressão, tendo-se usado as seguintes faixas de pressão: 600 a 800 Pa, 60 a 80 Pa, 6 a 8 Pa e 0,6 a 0,8 Pa. Em todos os experimentos o silício solidificou no próprio cadinho, formando lingotes que foram cortados e analisados em diferentes regiões. A Figura 24 mostra os resultados obtidos.

Figura 24 – Correlação entre o teor de fósforo obtido e a pressão utilizada na câmara durante o refino.

Fonte: Adaptado de (32).

Como se pode observar, a melhor condição obtida foi a pressão de 0,6 a 0,8 Pa, que levou a redução de 460 ppm para 10 ppm de fósforo em 3600 s (1 hora) na temperatura de 1873 K (1600 °C). Foi observado que o fósforo não se distribuiu homogeneamente ao longo dos lingotes, tendo sua concentração aumentada do topo para o fundo. Isso se deve ao fato de que a solidificação começa no topo e termina no fundo, levando a frente de solidificação para esta região. O fósforo possui um coeficiente de segregação relativamente alto no silício (0,35), mas suficiente para segregar alguns ppm's a mais para o fundo. Os autores concluíram que a remoção de fósforo é diretamente dependente da pressão na câmara em pressões elevadas e independente em baixas pressões (49).

A Figura 25 mostra uma comparação entre dados experimentais e o modelo, além de dados obtidos pelos mesmos autores em escala laboratorial e com dados de Yuge e colaboradores (47).

Figura 25 – Comparação de dados experimentais com as previsões do modelo.

Fonte: Adaptado de (49).

Como se pode observar, os experimentos em escala piloto sob alta pressão aderiram bem ao modelo, enquanto desvios ocorrem em relação aos de escala laboratorial sob baixa pressão. Este desvio indica que o valor do coeficiente de volatilização (α) do fósforo pode não ser unitário quando não se tem um vácuo perfeito. Além disso, há a questão do aumento da área de superfície do líquido pelo campo magnético do forno, que é mais significativo nos experimentos em escala laboratorial, além da contribuição de outras impurezas.

Em outro trabalho, Zheng e colaboradores (27) investigaram a transferência de massa de fósforo durante o refino a vácuo de SiGM. Foram realizados experimentos tanto na escala piloto quanto na laboratorial. Na escala piloto foram feitos experimentos com massa entre 5 a 10 kg em cadinhos de grafite de alta pureza com diâmetro interno de 0,2 m. O silício utilizado como matéria-prima continha 15 ppm de fósforo. A pressão manteve-se entre 0,01 a 0,1 Pa durante 7200 s (2 horas). A temperatura manteve-se entre 1773 K (1500 °C) a 1873 K (1600 °C). Na escala laboratorial foram tratados 0,1 kg de SiGM em cadinho de grafite de diâmetro interno de 0,05 m com a finalidade de determinar os efeitos da pressão parcial de vapor e da temperatura na eliminação do fósforo. A Tabela 7 mostra os parâmetros

experimentais utilizados na escala laboratorial e a Tabela 8 mostra os utilizados na escala piloto e os resultados obtidos.

Tabela 7 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios em escala laboratorial.

Massa de Si (kg)	Teor inicial de P (ppm)	Temperatura (K)	Pressão (Pa)	Tempo (ks)
0,1	33,91	1783	0,01 / 0,1 / 1 / 10 / 100 / 1000 / 10000	0,9 / 1,8 / 2,7 / 3,6
0,1	33,91	1873	5 / 10 / 20 / 100	0,9 / 1,8 / 2,7 / 3,6

Fonte: Adaptado de (23).

Tabela 8 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios em escala piloto e resultados de remoção de fósforo obtidos.

Experimento nº	Teor inicial de P (ppm)	Massa de Si (kg)	Tempo (ks)	Temperatura		Pressão (Pa)	Teor final de P (ppm)
				(K)	(°C)		
P081021	15	5	7,2	1723	1450	0,03 – 0,035	11
P081022	15	5	7,2	1773	1500	0,032 – 0,07	7,3
P081023	15	5	7,2	1823	1550	0,034 – 0,13	2,6
P081024	15	5	7,2	1823	1550	0,018 – 0,086	1,7
P081025	15	5	7,2	1873	1600	0,044 – 0,25	0,41
P081026	15	5	7,2	1873	1600	0,012 – 0,046	0,08
P081027	15	10	7,2	1823	1550	0,022 – 0,14	4,8
P081028	15	10	7,2	1873	1600	0,022 – 0,16	1,3

Fonte: Adaptado de (23).

Observa-se que os fatores que mais afetam a taxa de remoção de fósforo são a temperatura, a pressão e a relação A/V. O menor teor de fósforo atingido foi de 0,08 ppm a 1873 K (1600 °C) e 0,012 a 0,046 Pa durante 7200 s (2 horas) de tratamento. Esse nível de fósforo é suficiente para o silício grau solar.

A Figura 26, a Figura 27 e a Figura 28 mostram os resultados para os experimentos em escala laboratorial. São apresentadas curvas de $-\log(\%P/\%P_0)$ em função do tempo para as temperaturas de 1783 K (1510 °C) e 1873 K (1600 °C) e dos coeficientes de transporte de massa global (k) de fósforo em função da pressão na câmara.

Figura 26 - Curva de $-\log(\%P/\%P_0)$ em função do tempo na temperatura de 1783 K (1510 °C).

Fonte: Adaptado de (27).

Figura 27 - Curva de $-\log(\%P/\%P_0)$ em função do tempo na temperatura de 1873 K (1600 °C).

Fonte: Adaptado de (23).

Figura 28 - Curva dos valores do coeficiente de transporte de massa global (k) em função da pressão na câmara na temperatura de 1783 K (1510 °C).

Fonte: Adaptado de (27).

Nota-se que dificilmente haverá remoção de fósforo acima de 100 Pa nestas temperaturas, e que abaixo de 0,1 Pa na temperatura de 1783 K (1510 °C) a remoção de fósforo passa a ser independente da pressão. Temperaturas maiores levam a uma maior eficiência na remoção de fósforo. Isso pode ser visto através da inclinação das curvas de 10 Pa, que é maior na temperatura de 1873 K do que na de 1783 K. Quanto aos coeficientes de transporte de massa globais de fósforo na temperatura de 1783 K (1510 °C), pode-se notar que são praticamente independentes da pressão abaixo de 0,1 Pa e acima disto decrescem com o aumento da pressão. Os autores concluem que a reação de remoção de fósforo obedece à cinética de primeira-ordem, uma vez que as curvas dos logaritmos dos teores de fósforo em função do tempo assumem comportamento linear.

Zheng e colaboradores (50) investigaram ainda a remoção de fósforo por refino a vácuo, desenvolvendo um modelo para o refino em fornos de indução a vácuo. Foram estimados os coeficientes de transferência de massa de fósforo para três possíveis etapas controladoras do processo. Alguns experimentos foram feitos na tentativa de validar o modelo. Parâmetros principais como pressão, temperatura e geometria do banho foram investigados pela comparação dos dados experimentais com a curva de simulação. Foi elaborada uma liga Si-P com 216,4 ppm de fósforo para ser utilizada nos ensaios planejados. Foram utilizadas diferentes faixas de

pressão em cada corrida de seis corridas programadas, cada uma com 0,08 kg desta liga Si-P. A Tabela 9 mostra os diferentes parâmetros utilizados. A Figura 29 mostra os resultados destes experimentos em um gráfico do teor de fósforo em função da pressão da câmara.

Tabela 9 – Parâmetros experimentais utilizados nas experiências de validação do modelo cinético do efeito da pressão da câmara na remoção de fósforo do Si no trabalho de Zheng e colaboradores (50).

Experimento	Pressão (Pa)	Temperatura		Tempo (s)
		(K)	(°C)	
SiP-1	60-80	1873	1600	3600
SiP-2	0,06-0,08	1873	1600	3600
SiP-3	6-8	1873	1600	3600
SiP-4	0,6-0,8	1873	1600	3600
SiP-5	600-800	1873	1600	3600
SiP-6 (referência)	80000	1873	1600	30

Fonte: Adaptado de (50).

Figura 29 – Comparação dos resultados experimentais com a curva obtida com o modelo para a remoção de fósforo em diferentes faixas de pressão na câmara.

Fonte: Adaptado de (50).

Pode-se notar que os resultados experimentais acompanharam razoavelmente bem os teores previstos pelo modelo. Foi determinado que os efeitos da pressão de vácuo na remoção de fósforo podem ser divididos em três regiões:

- região independente: o teor de fósforo é independente da pressão da câmara abaixo de 10^{-1} Pa.
- região sensível: o teor de fósforo varia sensivelmente com a pressão da câmara entre 0,1 a 100 Pa.
- região inerte: o teor de fósforo não diminui com pressões maiores que 100 Pa.

Os autores afirmam ainda que as pequenas diferenças entre os resultados experimentais e o modelo cinético se devem a superfície côncava formada no líquido pelo campo magnético, formato este que não foi previsto no modelo e aumenta a área de superfície do banho, gerando resultados melhores que os previstos no modelo.

Para verificar o efeito da temperatura, os autores realizaram mais seis ensaios onde a pressão foi mantida numa faixa constante e a temperatura variou de 1823 K (1550 °C) a 1973 K (1700 °C). A Tabela 10 mostra os parâmetros utilizados e a Figura 30 mostra os resultados do teor de fósforo em função da temperatura em comparação com o previsto pelo modelo cinético para duas faixas de pressão diferentes. Foram utilizados 5 kg de um silício com 15 ppm de fósforo em cada ensaio.

Tabela 10 – Parâmetros experimentais utilizados nas experiências de verificação do efeito da temperatura na remoção de fósforo do silício.

Experimento	Temperatura		Pressão (Pa)	Tempo (s)
	(K)	(°C)		
P081021	1823	1550	0,03 - 0,035	7200
P081022	1873	1600	0,032 - 0,07	7200
P081023	1923	1650	0,034 - 0,13	7200
P081024	1923	1650	0,018 - 0,086	7200
P081025	1973	1700	0,044 - 0,25	7200
P081026	1973	1700	0,012 - 0,046	7200

Fonte: Adaptado de (50).

Figura 30 - Comparação dos resultados experimentais com a curva obtida com o modelo para a remoção de fósforo em diferentes temperaturas e para duas pressões diferentes.

Fonte: Adaptado de (30).

Novamente os resultados experimentais acompanharam razoavelmente bem os teores previstos pelo modelo. A temperatura mostrou uma relação não linear com a remoção de fósforo porque a evaporação do fósforo é acompanhada da perda de silício. Acima da temperatura de 1973 K (1700 °C), o rendimento de silício cai drasticamente, como mostrado na Figura 30. A faixa de temperaturas onde a remoção de fósforo tem maior eficiência é de 1823 K (1550 °C) a 1973 K (1700 °C). Quanto à geometria do banho, foram feitos experimentos com um cadinho de 0,065 m de diâmetro e diferentes massas de silício. A Tabela 11 mostra os parâmetros utilizados e a Figura 31 mostra os resultados.

Tabela 11 - Parâmetros experimentais utilizados nas experiências de verificação do efeito da geometria do banho na remoção de fósforo do silício.

Massa de silício (kg)	Temperatura		Tempo (s)	Pressão (Pa)
	(K)	(°C)		
0,3	1973	1700	3600	0,6 – 0,9
0,25	1973	1700	3600	0,6 – 0,9
0,2	1973	1700	3600	0,6 – 0,9
0,15	1973	1700	3600	0,6 – 0,9
0,1	1973	1700	3600	0,6 – 0,9

Fonte: Adaptado de (50).

Figura 31 - Comparação dos resultados experimentais com a curva obtida com o modelo para a remoção de fósforo para diferentes geometrias do banho (relação diâmetro/altura) e para duas pressões diferentes.

Fonte: Adaptado de (50).

Pode-se notar que para d/h abaixo de 3 a remoção de fósforo é bastante afetada pela geometria do banho. Acima disso ela tende a se estabilizar mesmo com o aumento da área. Foi definido que a melhor relação diâmetro/altura do banho é igual a 4 para a remoção do fósforo, uma vez que relações d/h muito elevadas favorecem também a evaporação de silício. Os dados experimentais reproduziram bem os previstos na simulação (50).

Safarian, J. e Tangstad, M. (30) conseguiram refino de 16,66 ppm para 1,5 ppm em 300 minutos. Encontraram $k_p=2,28 \cdot 10^{-6}$ m/s a 1773 K (1500 °C) e $4,93 \cdot 10^{-6}$ m/s a 1873 K (1600 °C). Concluíram que a transferência de massa do fósforo em banhos agitados pela indução é grande, não constituindo um limitante para a cinética de remoção de fósforo e que o refino é controlado tanto pela reação de evaporação na superfície quanto pelo transporte na fase gasosa, com esta última se tornando mais importante com pressões e temperaturas mais altas. Desenvolveram também um modelamento matemático para prever a remoção de impurezas de silício fundido sob vácuo em outro trabalho (28).

Mitrašinović e colaboradores (51) investigaram a remoção de diversas impurezas do Si por evaporação, obtendo maior taxa de remoção a 1873 K (1600 °C). Foi utilizada a técnica de refino em forno de fusão por feixe de elétrons, sob pressão de 5000 Pa e temperaturas de 1723 K (1450 °C), 1773 K (1500 °C), 1823 K (1550 °C) e 1873 K

(1600 °C) por 86400 s (24 horas). Cada ensaio foi feito com aproximadamente 0,180 kg de silício grau metalúrgico de alta pureza. A perda de Si foi de 20% por ensaio. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos nestes ensaios.

Tabela 12 – Composição química da matéria-prima (SiGM de alta pureza) e das amostras tratadas em diferentes temperaturas sob pressão de 5000 Pa por 24 horas.

Elemento	SiGM	1723 K 1450 °C	1773 K 1500 °C	1823 K 1550 °C	1873 K 1600 °C
Ag	<1	0,5	0,5	0,5	<0,1
Al	2650	1200	900	900	800
As	<5	<5	<5	<5	<5
Ba	<2	<2	<2	<2	<2
Bi	<2	<2	<2	<2	<2
Ca	300	200	100	100	100
Co	11,5	8	6	5	5
Cr	10,5	10	7,5	3	3
Cu	247	194	117	88	76
Fe	3300	1800	1100	1200	1000
Hg	<3	<3	<3	<3	<3
K	<100	<100	<100	<100	100
La	<2	<2	<2	<2	<2
Mg	100	1400	900	1500	100
Mn	171,5	70	25	51	23
Mo	5	4	2	2	2
Ni	175,5	121	57	81	53
Pb	<5	5	n/a	<2	<2
Sb	<5	<5	<5	<5	<5
Sc	2	<1	<1	<1	<1
Sr	<1	<1	<1	<1	<1
Ti	550	300	<100	300	<100
Tl	<2	<2	<2	<2	<2
V	504	286	100	373	277
W	31,4	38	20	13	15
Zn	3	2	2	<1	<1
Zr	31,6	17	17	15	15

Fonte: Adaptado de (51).

Esses resultados mostram que houve refino em praticamente todas as temperaturas utilizadas, não considerando alguma contaminação ocorrida durante o processo, como no caso do magnésio. E que apesar da alta pressão utilizada, houve certo refino devido ao longo período de tempo do tratamento. Foram encontrados os seguintes coeficientes de transferência de massa para o alumínio (51):

- $7,16 \cdot 10^{-6}$ m/s na temperatura de 1723 K (1450 °C);

- $5,15 \cdot 10^{-6}$ m/s na temperatura de 1773 K (1500 °C);
- $9,76 \cdot 10^{-6}$ m/s na temperatura de 1823 K (1550 °C).

Miki et al. (32) fundiram uma liga Si-P em ambiente com pressão parcial de fósforo controlada na faixa de temperaturas entre 1723 K (1450 °C) e 1848 K (1575 °C), obtendo o seguinte ΔG^0 para a reação de dissolução do P no Si:

$$\frac{1}{2} P_{2(g)} = \underline{P} \text{ (% massa no Si)}$$

$$\Delta G^0 = -139.000(\pm 2000) + 43,4(\pm 10,1T) \text{ [J/mol]}$$

Zaitsev et al. (33), (34) estudaram uma liga Si-P com 0,09 a 26,5% P na faixa de temperaturas entre 1507 K (1234 °C) a 1831 K (1558 °C), obtendo o seguinte ΔG^0 para a mesma reação:

$$\frac{1}{2} P_{2(g)} = \underline{P} \text{ (% massa no Si)}$$

$$\Delta G^0 = -99.500 + 29,46T \text{ [J/mol]}$$

Wei e colaboradores (52) estudaram a termodinâmica de separação do fósforo do silício sob vácuo através do coeficiente de separação e do equilíbrio vapor-líquido no diagrama de fases do sistema Si-P em diferentes temperaturas. Concluíram que a destilação a vácuo permite obter silício com menos de 0,001 ppm de fósforo na faixa de temperaturas entre 1373 K (1100 °C) e 2173 K (1900 °C) e que o fósforo é volatilizado do silício líquido se concentrando na fase gasosa.

Flamant e colaboradores (8) fundiram 0,003 kg de SiGM num reator fechado com pressão de $5 \cdot 10^{-3}$ Pa (0,05 atm) e injeção de vapor d'água visando remoção de P e B. Neste reator o material é aquecido diretamente pela radiação solar concentrada por um conjunto de lentes e refletores. A concentração de fósforo na amostra caiu de 9,4 ppm para 3,2 ppm em 3000 segundos (50 minutos). Houve refino de boro também, com este passando de 5,7 ppm para 2,1 ppm. A temperatura variou de 1823 K (1550 °C) a 1973 K (1700 °C).

As diferenças nas conclusões entre os autores sobre a etapa controladora se devem ao fato dos parâmetros do processo influenciarem na modificação da velocidade de cada etapa. Nos diversos trabalhos apresentados por eles foram utilizadas diferentes faixas de pressão, agitação, temperatura e composição inicial de fósforo.

Além disso, a presença ou não de outros elementos pode interferir nas velocidades de cada etapa. Equipamentos de potência, frequência e capacidades diferentes também podem alterar a área de superfície e a velocidade de agitação do banho.

Muitos trabalhos de remoção de fósforo de silício por fusão a vácuo relatados na literatura foram conduzidos também em fornos de fusão por feixe de elétrons. Estes equipamentos são geralmente utilizados para processar metais refratários ou reativos, como molibdênio, titânio, nióbio e tântalo, por exemplo, e para soldagem de componentes de reatores nucleares e aeroespaciais. Neste tipo de forno o material a ser processado é fundido diretamente sobre peças de cobre refrigeradas a água dentro de uma câmara fechada com pressão negativa da ordem de 10^{-3} a 1 Pa. Isso evita qualquer contato com refratários que poderiam contaminar ou reagir com o metal líquido (53).

Na

Figura 32 é mostrado um forno de fusão por feixe de elétrons pertencente ao Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT. O forno possui duas câmaras. Uma para geração do feixe (canhão) e a outra para fusão do material. O sistema de evacuação é praticamente igual ao forno de indução a vácuo, com a diferença de que possui duas bombas difusoras adicionais somente para evacuar o canhão.

Figura 32 - Forno de fusão por feixe de elétrons do IPT.

Fonte: Autor.

Na Figura 33 é apresentado um esquema do canhão. O feixe de elétrons é gerado num catodo de tungstênio aquecido por radiação na parte superior e é atraído por um anodo na parte inferior, sendo colimado por um conjunto de lentes magnéticas e direcionado para a câmara de fusão. A diferença de potencial entre eles é da ordem de 50 kV (53).

Figura 33 - Esquematisação de uma câmara de emissão de feixe de elétrons.

Fonte: (53).

Osokin e colaboradores (54) conseguiram remoção de fósforo de 10 ppm para 3 ppm, além de outras impurezas, sob vácuo de $8,9 \cdot 10^{-3}$ Pa a $1,7 \cdot 10^{-2}$ Pa em forno de fusão por feixe de elétrons, com potência de 60 kW. Foram tratadas massas de silício de cerca de 15 kg em um e dois estágios. Os autores concluíram que os

principais parâmetros a serem controlados neste processo são a pressão, a temperatura e o tempo de fusão.

Wang e colaboradores (55) fundiram 0,5 kg de SiGM em forno de feixe de elétrons, sob vácuo de $5 \cdot 10^{-2}$ Pa em 3600 s (1 hora) com potência de 15 kW. A Tabela 13 mostra os resultados de refino obtidos.

Tabela 13 – Nível de impurezas no SiGM antes de depois do refino a vácuo em forno de feixe de elétrons.

Impureza	Al	Ca	Fe	B	Mg	P
Concentração inicial (ppm)	30,7	78,0	949,4	12,2	8,0	33,2
Concentração final (ppm)	3,4	9,1	949,3	11,3	1,6	1,2

Fonte: Adaptado de (55).

O tratamento a vácuo removeu as impurezas de maior pressão de vapor como o Al, Ca, Mg e P. Já a concentração dos elementos Fe e B não sofreu alteração, como previsto termodinamicamente.

Peng e colaboradores (56) estudaram a remoção de alumínio do silício, fundindo 0,3 kg de SiGM em forno de feixe de elétrons, obtendo refino de 80,5 ppm para 0,5 ppm em 1920 segundos (32 minutos), sob pressão de $5 \cdot 10^{-2}$ Pa.

Sun e colaboradores (57) estudaram alguns parâmetros, como temperatura, tempo, potência do feixe e taxa de alimentação, obtendo refino de Al, Fe, Ca, Ti, Mn e Cu, com todos atingindo menos de 10 ppm sob vácuo de 10^{-3} Pa a 10^{-2} Pa e 2773 K (2500 °C), em conjunto com solidificação direcional. Verificaram que para diminuir em uma ordem de grandeza o nível de impurezas no silício por este processo, o tratamento deve ser de 10800 s (3 horas).

Mei e colaboradores (58) refinaram SiGM em um forno de fusão por feixe de elétrons removendo as impurezas metálicas por fusão zonal e fósforo por evaporação. A pressão utilizada foi de 10^{-3} Pa. Foram feitos lingotes compridos com um e dois passes do feixe nas velocidades de 1 mm/min e 10 mm/min com o feixe concentrado sobre uma lingoteira de cobre refrigerada a água. O lingote produzido foi dividido em quatro partes e analisado. A Tabela 14 apresenta as médias de composição das quatro regiões de um experimento onde foram juntadas as metades mais puras de ensaios com velocidade de 1 mm/min (1 passe do feixe) e feito mais um passe nessa mesma velocidade (58).

Tabela 14 – Composição química média (em ppm) do silício obtido no refino da mistura das regiões mais puras das quatro amostras obtidas nos primeiros ensaios.

Elemento	Composição química	
	SiGM (ppm)	Si refinado (ppm)
Al	175	0,59
B	10	9,2
Ca	35	0,32
Co	0,27	0,01
Cr	2,20	0,022
Cu	7	0,1
Fe	980	3,2
Mn	100	0,10
Mo	0,30	0,05
Nb	0,22	0,05
Ni	1,70	0,08
P	50	1,8
Ti	75	0,28
V	2,70	0,014
W	0,15	0,1
Zr	3,60	0,035
Outros	12,71	0,28
Total	1454,05	24,22
Pureza (%)	99,86	99,998

Fonte: Modificado de (58).

Como pode ser observado na tabela, foi obtido um silício muito puro, com menos de 30 ppm de impurezas. O boro não pode ser removido por este processo, devido a sua baixa pressão de vapor e de seu coeficiente de distribuição no silício ser próximo de 1, o que impede que ele seja removido por vaporização e por refino zonal (58).

Hanazawa e colaboradores (59) investigaram a remoção de fósforo do SiGM em forno de fusão por feixe de elétrons, reduzindo o teor de fósforo de 25 ppm para menos de 0,1 ppm numa massa de 150 kg de SiGM. Foi utilizado um sistema em cascata nas escalas laboratorial e piloto, e o banho estático. A potência do feixe utilizado variou de 20 a 210 kW, a pressão ficou entre $1,3 \cdot 10^{-2}$ a $8 \cdot 10^{-2}$ Pa e a área de superfície do banho foi de 0,010 m² a 0,4 m². Obtiveram coeficientes de

transferência de massa de fósforo (k_P) de $1 \cdot 10^{-4}$ m/s para a faixa de temperatura de 1683 K (1410 °C) a 1763 K (1490 °C), e de $2 \cdot 10^{-4}$ m/s para a temperatura de 1803 K (1530 °C). Concluíram que a reação de desfosforação obedece à cinética de primeira ordem, é controlada pela evaporação na superfície do banho e que a taxa de desfosforação aumenta com o aumento da densidade de potência do feixe. Estimaram que a temperatura da superfície do banho é cerca de 250 a 400 K maior que a do interior do banho.

Pires e colaboradores (60) fundiram em forno de fusão por feixe de elétrons 0,280 kg de SiGM previamente pulverizado e lixiviado, e 0,280 kg de SiGM sem pré-tratamento. Ambas as amostras permaneceram líquidas no interior do forno por 1200 s (20 minutos), com feixe entre 15 a 17 kW e sob pressão de 10^{-4} a 10^{-2} Pa. A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para o fósforo.

Tabela 15 – Resultados obtidos para ambos materiais de partida diferentes.

Material	P (ppm)
SiGM Lixiviado antes da fusão a vácuo	23
SiGM Lixiviado após fusão a vácuo	0,41
SiGM sem pré-tratamento antes da fusão a vácuo	38
SiGM sem pré-tratamento após a fusão a vácuo	0,39

Fonte: Adaptado de (60).

Foram removidos os elementos metálicos também devido à segregação para a última região a solidificar no lingote, o que foi obtido devido à baixa velocidade usada na extinção do feixe nestes experimentos. Os autores (60) concluíram que ambos os materiais de partida geraram resultados equivalentes, e que, portanto, fundir as pedras é mais vantajoso, já que elimina as etapas de moagem e lixiviação. Pires, em outro trabalho (7), fundiu 0,280 kg de SiGM de pureza inicial de 99,91% por 1200 s (20 minutos) em forno de fusão por feixe de elétrons, sob pressão de 10^{-4} a 10^{-2} Pa, em um cadinho de cobre refrigerado à água. A potência utilizada no feixe foi de 14 a 17 kW. Este equipamento permite obter altas temperaturas e altas densidades de potência (10^{-3} a 10^{-6} W/cm³). Após 1200 s (20 minutos), o nível de pureza do Si aumentou para 99,999%. Foi observada segregação de alguns elementos como Cu, Al, Fe e Ti para a região superior central do lingote, que é a última região do lingote a solidificar. O lingote foi cortado e foram analisadas diversas regiões deste. O fósforo variou ao longo do lingote de 0,28 a 5,5 ppm (7).

Côrtes e colaboradores (61) utilizaram três técnicas diferentes para purificar SiGM: Refino a vácuo, solidificação direcional e solidificação monocristalina (Czochralski). O refino a vácuo foi feito em um forno de feixe de elétrons por 1800 s (30 minutos) sob pressão de 10^{-2} Pa. A Figura 34 mostra um gráfico com os resultados tanto de resistividade da lâmina quanto da concentração final obtidos para fósforo utilizando as três técnicas separadas ou combinadas duas a duas.

Figura 34 – Resistividade da lâmina de silício em função da concentração de fósforo. (EG-Si Wa, FZ, Ce e He: Silício grau eletrônico de diferentes marcas para efeito de comparação. UMG-Si: Silício grau metalúrgico de alta pureza. VD: Refino a vácuo. CZ1 e CZ2: Czochralski tradicional e Czochralski experimental de laboratório. DS: Solidificação direcional).

Fonte: Adaptado de (61).

Pode-se notar que os melhores resultados de purificação de fósforo foram alcançados com a combinação do refino a vácuo com o método Czochralski tradicional. A combinação do refino a vácuo com a solidificação direcional por sua vez apresentou um teor de fósforo maior que o esperado, o que leva a crer que houve contaminação de fósforo na solidificação direcional, assim como no processo CZ2, que é um método Czochralski modificado em escala laboratorial. Os autores concluíram que o refino a vácuo combinado com o método Czochralski tradicional foi o que deu os melhores resultados de refino, levando às menores concentrações de impurezas (61).

Jiang e colaboradores (62) removeram Al e Ca de SiGM em forno de fusão por feixe de elétrons através de uma técnica que parte de lingotes previamente solidificados direcionalmente, onde o topo concentra as impurezas e a base e o meio são purificados. O feixe funde o lingote na posição vertical sobre uma lingoteira de cobre refrigerado a água. O silício refinado escoa pelas paredes do lingote e se deposita na lingoteira. O processo recebeu o nome de fusão de feixe de elétrons estilo vela pela semelhança com uma vela de iluminação. O tempo de refino foi de 3600 segundos (1 hora), com potência entre 6,9 a 15 kW e pressão de $1 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-3}$ Pa.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Metodologia

Foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis:

- Temperatura do banho entre 1923 K (1650 °C) e 2023 K (1750 °C);
- Tempo de tratamento de até 21600 s (6 horas);
- Relação entre a área exposta ao vácuo e o volume do banho de Si (alterada pela alteração da massa contida em um cadinho cilíndrico de 0,098 m de diâmetro, com as massas de Si de 0,500 kg e 1,500 kg, correspondendo a 37,7 e 12,6 m⁻¹, respectivamente);
- Nível de vácuo da câmara: 250 a 0,023 Pa (1,9 a 1,7x10⁻⁴ Torr);
- Agitação por sopro de gás inerte no banho;
- Concentração inicial de fósforo.

Os experimentos foram definidos de modo a investigar o efeito das variáveis acima. Além da agitação magnética originada pelo processo de fusão por indução, testou-se sopro de gás inerte. Na maior parte dos ensaios foram retiradas pelo menos três amostras com o tempo. A Tabela 16 apresenta um resumo das corridas executadas neste trabalho:

Tabela 16 – Ensaios planejados para investigar a remoção de fósforo a vácuo.

Corrida	Temperatura	Pressão	A/V	Agitação	P inicial
1	1923 K	Mínima possível	37,7 m ⁻¹	Indução magnética	33 ppm
2	1923 K	Mínima possível	12,6 m ⁻¹	Indução magnética	33 ppm
3	1923 K	Mínima possível	37,7 m ⁻¹	Indução magnética	33 ppm
4	1923 K	Mínima possível	12,6 m ⁻¹	Indução magnética	33 ppm
5	2023 K	Mínima possível	37,7 m ⁻¹	Indução magnética	33 ppm
6	2023 K	Mínima possível	12,6 m ⁻¹	Indução magnética	33 ppm
7	1923 K	100 Pa	37,7 m ⁻¹	Indução magnética	60 ppm
8	1923 K	Mínima possível	12,6 m ⁻¹	Injeção de gás inerte	60 ppm
9	1923 K	Mínima possível	12,6 m ⁻¹	Cadinho de SiC	60 ppm
10	1923 K	10 Pa	12,6 m ⁻¹	Indução magnética	37 ppm
11	1923 K	Mínima possível	12,6 m ⁻¹	Indução magnética	120 ppm
12	2023 K	100 Pa	5 m ⁻¹	Indução magnética	37 ppm

Fonte: Autor.

2.2 Materiais utilizados

Foi utilizado como material de partida nos ensaios SiGM fornecido pela Companhia Ferroligas Minas Gerais (MinasLigas) e SiGE fornecido pela empresa MEMC Electronic Materials. O SiGM foi britado e quarteado em pedras na faixa granulométrica de 1 a 10 mm. Foram utilizados diferentes lotes deste silício, levando à variação no teor de fósforo inicial de 30 a 60 ppm. A Tabela 17 apresenta a composição química dos lotes utilizados nos ensaios.

Tabela 17 - Composição dos diferentes lotes de silício utilizados (em ppm).

	Si 2	Si 4	Si 6	Si 7	SiGE
B	<3	11±3	10±1	10±1	≤0,038
Mn	36/47/52	181±4	109±15	97/119/163	-
Ca	120±4	181±9	118±13	108/157/122	-
P	33±4	40±4	36±6	37±2	≤0,00033
Fe	2800±30	2300±30	1600±40	1300/1300/1700	≤0,002
Cr	48/63/95	4±1	5±3	5/4/5	≤0,0005
Ni	26/36/54	12±3	10±4	33/39/40	≤0,0005
Ti	71/53/103	125±3	124/153/102	82/96/111	-
Mg	4±1	4±1	10±3	4/5/5	-
Na	<3	7±3	12±4	<3	≤0,002
Zr	6±2	9±3	7±2	4/5/6	-
Zn	<1	1±0,2	2±1	9/4/5	-
V	4±1	3±1	6±2	4±1	-
Cu	153/93/71	6±2	4±2	7/6/8	≤0,001
Al	343/200/160	470±10	680/980/1223	256/355/338	-
Ba	-	-	<3	43/<3/<3	-
C	-	-	-	-	≤0,086
Co	-	-	10±1	7/3/4	-

Fonte: Autor.

Os cadinhos utilizados nos forno de indução a vácuo com silício líquido foram cadinhos de grafita alta densidade ($\pm 1800 \text{ kg/m}^3$) cilíndricos. Foram realizados alguns testes com cadinhos de grafite de eletrodo, que trincaram logo no início da fusão, provavelmente devido à infiltração e solidificação de líquido nos seus poros (o silício expande ao solidificar). Foram utilizados cadinhos de grafite ligado à argila e de carboneto de silício comerciais, porém sem sucesso, uma vez que o silício reage violentamente com os óxidos presentes na argila e impurezas presentes no de SiC sob vácuo.

O interior da câmara do forno é ligado por tubulações e válvulas ao conjunto de bombas de vácuo. Possui uma bomba mecânica de palhetas rotativas, uma bomba rotativa tipo “roots” e uma bomba difusora, que em conjunto, permitem atingir vácuo da ordem de até cerca de 0,023 Pa atualmente. A medição da pressão é feita por meio de sensores tipo “pirani” e catodo frio. A medição de temperatura pode ser feita por termopares existentes no interior da câmara ou por pirômetro óptico através de visores de vidro transparente. Com a configuração utilizada, a frequência da bobina atinge cerca de 7 kHz. O forno possui alimentação trifásica de 220 V e tem as paredes em aço inox refrigeradas a água.

O cadinho é posicionado no interior da bobina envolto por um outro cadinho de segurança feito de óxido de alumínio. Para minimizar a reação em altas temperaturas entre o cadinho de grafite e o de alumina, recobre-se as paredes externas do cadinho de grafite com nitreto de silício. Sem essa barreira, o vácuo é prejudicado pela constante geração de gases provenientes da reação entre o carbono e a alumina. No presente trabalho somente a bobina superior foi utilizada. A Figura 36 mostra o interior da parte superior do forno, onde é possível visualizar a bobina com o cadinho de grafite em seu interior.

Figura 36 – Fotografia do interior do forno de indução a vácuo com a montagem do cadinho de grafite no interior da bobina de indução superior, indicada pela seta vermelha.

Fonte: Autor.

Alguns ensaios foram realizados em outro forno de indução a vácuo, de escala industrial, fabricado pela empresa GCA Vacuum, de origem norte-americana. Este forno pode ser observado na Figura 37 e é muito semelhante ao apresentado acima, porém com capacidade para fundir cerca de 10 vezes mais silício por corrida (até 15 kg), e atualmente com nível de vácuo pior (no mínimo 80 Pa).

Figura 37 - Forno de indução a vácuo de escala industrial utilizado em alguns experimentos.

Fonte: Autor.

2.3.2 Outros equipamentos

Foi projetado e construído um dispositivo de injeção de gás inerte no banho de forma a promover a agitação do banho. Foram testadas lanças de alumina, quartzo e grafita com argônio ultra-puro (99,999%)

2.4 Procedimento para fusão

As corridas nos fornos de indução seguiram o seguinte procedimento (41):

1. Limpeza e descontaminação da câmara com palha de aço, estopa e acetona;
2. Posicionamento e fixação do cadinho na bobina;
3. Carregamento de silício no cadinho e no alimentador;
4. Posicionamento dos amostradores, pirômetro óptico e lança de injeção de gás inerte, se for o caso;
5. Fechamento das portas do forno;
6. Acionamento das bombas de vácuo;
7. Após todo o ar ser retirado do interior do forno, faz-se uma purga com argônio;
8. Início de aquecimento;
9. Com a carga inicial fundida, inicia-se os carregamentos, se for o caso.
10. Após todo o silício ter fundido, evacua-se novamente o forno devagar até ocorrerem projeções de líquido para fora do cadinho;
11. Se isso acontecer, injeta-se novamente argônio na câmara e repete-se o procedimento 9;
12. Após cessarem as reações, a pressão de vácuo atingir o nível desejado, e a temperatura estabilizar, inicia-se a contagem de tempo;
13. Retirada de amostras com o tempo;
14. Vazamento do silício restante;
15. Desligamento do forno

O silício é vazado em lingoteiras de ferro fundido após o término da corrida, para evitar quebra do cadinho com a expansão na solidificação e possibilitar sua reutilização.

2.5 Medição de temperatura

Como se quer evitar ao máximo qualquer evento que possa inserir contaminantes ou causar reação violenta com o banho, como a imersão de um termopar no banho, por exemplo, optou-se pela tomada de temperatura através de um pirômetro óptico de duas cores, que utiliza apenas emissões eletromagnéticas na faixa do infravermelho provenientes do banho para ler a temperatura, sem qualquer contato físico com o banho.

Há um equipamento deste tipo disponível no IPT, da marca Mikron, modelo M90-R2. Foram feitos alguns ensaios a fim de calibrar o equipamento. Um termopar tipo B, envolvido por um tubo de quartzo, foi adaptado na lança do forno a vácuo para possibilitar sua inserção no cadinho sob atmosfera de argônio. O cadinho de grafita continha cerca de 0,5 kg de SiGM.

O pirômetro óptico foi acoplado em um dos visores do forno. Os cabos elétricos do termopar foram protegidos com um envoltório metálico para evitar interferências do campo magnético da bobina de indução na leitura do termopar. Colocou-se papel de mulita na ponta da lança para evitar que esta fosse danificada pelo calor. Na Figura 38 é mostrada a esquematização do aparato montado no forno a vácuo para a realização deste ensaio. Pode-se observar o pirômetro óptico fazendo a leitura da mesma região que o termopar.

Figura 38 - Esquematização do aparato montado no forno a vácuo para a realização do ensaio.

Fonte: Autor.

Com o aparato montado, deu-se início à fusão da carga sob pressão de $3 \cdot 10^{-1}$ Pa. Logo após a fusão, teve início a projeção de gotículas de silício líquido para fora do cadinho. Imediatamente injetou-se argônio no forno, cessando tal projeção. A lança foi forçada para baixo, inserindo o termopar no banho. Imediatamente a temperatura de cerca de 1723 K (1450 °C) foi mostrada no indicador de temperatura ligado ao termopar. A leitura do termopar ficou bastante estável, variando somente quando se

alterava a potência do forno, e consequentemente a temperatura do banho. Já a leitura do pirômetro óptico ficou instável, devido à agitação do banho, variando de 0 a 100 °C de diferença em relação ao termopar. Procurou-se deixar o ponto de leitura do pirômetro o mais próximo possível do termopar, pois o gradiente de temperatura no líquido mostrou-se grande, conforme a região medida. Observou-se que o centro era a região mais quente (cerca de 100 °C a mais que as laterais). A Tabela 18 apresenta os valores obtidos no pirômetro óptico e no termopar nos mesmos instantes.

Tabela 18 - Comparação dos valores obtidos no pirômetro óptico e no termopar nos mesmos instantes.

Termopar		Pirômetro óptico	
(K)	(°C)	(K)	(°C)
1743	1470	1738	1465
1740	1467	1733	1460
1740	1467	1740	1467
1739	1466	1733	1460

Fonte: Autor.

Em razão da incerteza oriunda da instabilidade da leitura do pirômetro óptico, decidiu-se reduzir a temperatura do banho até próximo de sua temperatura de fusão. Com isso, observou-se o início do crescimento de algumas frentes de solidificação na superfície do líquido. Logo em seguida estabilizou-se a temperatura antes do banho solidificar completamente. Mediu-se, então, a temperatura da região da interface sólido-líquida, obtendo-se variações de 0 a 15 °C em relação à temperatura de 1687 K (1414 °C), que é a temperatura de fusão do silício. Assim, pôde-se assumir que o pirômetro óptico estava calibrado, apresentando uma incerteza máxima de 15 °C para mais ou para menos e pôde-se utilizá-lo nos experimentos com razoável confiabilidade, desde que a leitura não estivesse excessivamente instável. Para isso, durante os ensaios procurou-se medir a temperatura sempre no ponto com menor agitação no banho.

2.6 Medição de pressão

A medição da pressão foi realizada por sensores “pirani” e de catodo frio acoplados nos fornos. Maiores detalhes sobre estes sensores podem ser encontrados no livro de Winkler e Bakish (3).

2.7 Amostragem

Para que se pudesse acompanhar a reação de vaporização com o tempo, foi projetado um dispositivo de amostragem do silício líquido durante o tratamento. Este dispositivo consistiu em amostradores cerâmicos, confeccionados com zirconita, que eram conduzidos até a zona de vazamento do forno de indução, no interior da câmara de vácuo, por dispositivo de acionamento indireto (sem contato com o meio externo) e o cadinho com silício líquido era parcialmente vertido sobre eles. A Figura 39 mostra estes amostradores logo após serem retirados do interior do forno e o local no interior do forno onde estes amostradores são fixados.

Figura 39 - Amostradores de zirconita preenchidos com silício (em A) e suportes para a colocação destes amostradores no interior do forno (em B), ligados a um eixo metálico que transmite movimento rotativo da parte externa do forno para posicionar os amostradores na posição de vazamento durante a coleta das amostras.

Fonte: Autor.

Este sistema permitia tirar duas amostras durante o tratamento e uma amostra ao final do vazamento do silício no molde de lingotamento, o qual também foi confeccionado em zirconita.

Para que mais amostragens fossem realizadas durante os ensaios, foi adaptada no forno uma lança, uma válvula de isolamento e uma antecâmara. Com este dispositivo foi possível coletar amostras durante a operação, retirando-as da câmara do forno sem interferir no nível de vácuo, utilizando como amostrador um tubo de grafita cilíndrico bi-partido, a fim de possibilitar sua utilização diversas vezes, pois o material é caro e sua usinagem trabalhosa. A Figura 40 apresenta um croqui fora de escala deste amostrador de grafita.

O amostrador é rosqueado numa cabeça de fixação da lança. A lança é abaixada de forma que o amostrador seja inserido no banho até a metade de sua altura, o que é suficiente para o líquido entrar no amostrador pela cavidade lateral. Para retirar a amostra basta desrosquear o amostrador e separar as duas partes. Uma fina camada de nitreto de silício é aplicada previamente na superfície interna do amostrador para facilitar a desmoldagem.

Figura 40 - Amostrador de grafita projetado para retirar mais amostras de Si por corrida no forno a vácuo.

Fonte: Autor.

Estes amostradores foram amplamente testados e melhorados, permitindo a retirada de amostras com intervalos de 900 s (15 minutos), tempo este que se leva para abrir

e fechar a antecâmara de amostragem do forno, retirar o amostrador da lança, coletar a amostra e recolocar o amostrador, com a necessidade de um eventual recobrimento deste com a solução de nitreto de silício diluído em água. A Figura 41 apresenta um amostrador deste tipo.

Figura 41 - Dispositivo desenvolvido para amostragem de silício sob vácuo. Ponta da lança e peça de fixação do amostrador (A), rosca para fixação (B), cavidade para entrada do líquido (C), vista interior do amostrador bi-partido (D).

Fonte: Autor.

As amostras obtidas nos ensaios foram britadas em moinho de anéis de carboneto de tungstênio, lavadas com acetona em ultrassom e decapadas alternadamente com hidróxido de potássio e ácido fluorídrico, a fim de separar totalmente o silício de outros materiais provenientes dos amostradores, como a zirconita.

2.8 Análise química

As amostras sofreram etapas de limpeza e foram enviadas ao laboratório de análises químicas do Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT, onde foram dissolvidas e analisadas por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, ou ICP-AES (do inglês: Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry). Esta técnica consiste basicamente em passar uma amostra diluída por um plasma, gerando diferentes faixas de radiação correspondentes aos elementos presentes na amostra. Essas faixas de radiação são detectadas por sensores e comparadas com curvas de calibração obtidas através de padrões de referência. Normalmente as amostras são analisadas em triplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 19 mostra os resultados das análises químicas da matéria-prima e das amostras coletadas durante o tratamento de baixa pressão em forno de indução a vácuo, além das pressões médias e temperaturas em cada ensaio. Conforme se observa nesta tabela, a remoção de fósforo foi intensa a ponto de atingir até 0,1 ppm de fósforo após 10800 s (3 horas) de tratamento, com teor inicial de 33 ppm. Os experimentos de 1923 K (1650 °C) foram feitas em duplicata para verificar a repetibilidade dos resultados.

Tabela 19 - Teor de P (em ppm) da matéria-prima e das amostras coletadas durante os ensaios em função da temperatura, da relação área/volume e da pressão (Pa).

	1923 K (1650 °C)						2023 K (1750 °C)	
	37,7 m ⁻¹	12,6 m ⁻¹	37,7 m ⁻¹	12,6 m ⁻¹	37,7 m ⁻¹	*12,6 m ⁻¹	37,7 m ⁻¹	12,6 m ⁻¹
P inicial	33±6	33±6	33±6	33±6	60±4	60±4	33±6	33±6
30 min	18±4	16±1	9±3	17±1	60±2	44±4	10±1	11,2±0,4
90 min	2,2±0,6	16±2	3,3±0,7	8±1	55±3	36±2	2,1±0,6	12,7±2,3
180 min	0,1	8,4	2,0±0,5	16±1	38±2	23±2	0,1	1,9
Pressão média	0,28 Pa	0,08 Pa	0,27 Pa	0,14 Pa	100 Pa	250 Pa	0,3 Pa	2,05 Pa

Fonte: Autor.

* a relação A/V nominal foi de 12,6 m⁻¹, porém este número não leva em conta o aumento de área causado pelo vórtice originário do sopro no banho.

A Figura 42 mostra a evolução com o tempo do teor de fósforo para diferentes relações de área/volume para os ensaios realizados a baixa pressão (0,08 a 0,28 Pa) em 1923 K (1650 °C). Foram feitas uma repetição de cada ensaio para validação dos resultados.

Figura 42 - Evolução com o tempo do teor de P (ppm) durante o tratamento do silício à vácuo (baixa pressão de 0,08 a 0,3 Pa) para diferentes relações de A/V. (Com repetições).

Fonte: Autor.

A Figura 43 mostra esta mesma evolução na temperatura de 2023 K (1750 °C).

Figura 43 - Evolução com o tempo do teor de P (ppm) durante o tratamento do silício à vácuo (baixa pressão de 0,3 a 2,05 Pa) para diferentes relações de A/V.

Fonte: Autor.

Na Figura 44 foram traçadas as curvas de $\ln \frac{\%P_0}{\%P}$ (concentração de fósforo inicial sobre concentração de fósforo num determinado instante t) versus $\frac{A}{V} \cdot t$, com as

quais é possível determinar os coeficientes de transporte de massa globais (k_p) do fósforo para cada ensaio através dos coeficientes angulares das retas.

Figura 44 - Curvas de $\ln(P_0/P)$ versus At/V para determinação dos k_{ps} pelos coeficientes angulares das retas nos experimentos a baixas pressões.

Fonte: Autor.

Na Tabela 20 são apresentados os k_{ps} experimentais obtidos nos ensaios de baixa pressão. São mostrados também os coeficientes teóricos para cada etapa de transporte, para fins de indicação. Estes últimos foram calculados pela Equação 34 com base nos parâmetros utilizados nos experimentos e em algumas estimativas previamente apresentadas no Capítulo 1.7.

Tabela 20 - Comparação entre os coeficientes globais de transporte experimentais e teóricos (em m/s).

Experimento	Experimental	Modelo (Equação 34)				
	k _P (Figura 44)	k _L	k _E	k _G	k _P	
A/V=37,7m ⁻¹ , 1923 K 0,28 Pa	1,0·10 ⁻⁵ (R ² =0,9961)	1,6·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁵	9,6·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁵	
A/V=12,6m ⁻¹ , 1923 K 0,08 Pa	9,0·10 ⁻⁶ (R ² =0,8474)	1,6·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁵	
A/V=37,7m ⁻¹ 2023 K 0,30 Pa	6,0·10 ⁻⁶ (R ² =0,9094)	1,6·10 ⁻⁴	5,4·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁵	
A/V=12,6m ⁻¹ 2023 K 2,05 Pa	2,0·10 ⁻⁵ (R ² =0,9094)	1,6·10 ⁻⁴	5,4·10 ⁻⁵	4,4·10 ⁻⁵	2,1·10 ⁻⁵	

Fonte: Autor.

Pode-se observar que a etapa de evaporação (k_E) é a etapa mais demorada, ou etapa controladora do processo para os experimentos de pressão menor ou igual a 0,30 Pa. Já para o experimento com pressão de 2,05 Pa, a etapa controladora passou a ser o transporte no gás (k_G), concordando com o que foi observado por Safarian e Tangstad (30). Mais adiante será vista a influência da pressão nos coeficientes cinéticos de transferência de massa em cada etapa e no global.

Os k_{Ps} obtidos experimentalmente apresentaram valores de mesma ordem de grandeza dos teóricos obtidos pelo modelo (Equação 34). A Tabela 21 apresenta uma comparação entre coeficientes globais de transporte encontrados por alguns autores na literatura e os obtidos experimentalmente neste trabalho, os quais estão representados na forma de médias para as temperaturas de 1923 K (1650 °C) e 2023 K (1750 °C). Pode-se observar que os coeficientes experimentais obtidos estão mais próximos daqueles obtidos por Safarian e Tangstad (30) e as diferenças encontradas podem ser decorrentes de diferentes condições experimentais, principalmente temperatura do banho e pressão de trabalho.

Tabela 21 - Comparação entre as médias dos coeficientes globais de transporte experimental por temperatura e coeficientes da literatura (em m/s).

k_P experimental	k_P modelo	k_P Suzuki et al. (46)	k_P Yuge et al. (47)	k_P Safarian e Tangstad (30)
$1,0 \cdot 10^{-5}$ (37,7m ⁻¹ , 1923 K 0,28 Pa)	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$ (1723 K 0,027 Pa)	$1,2 \cdot 10^{-5}$ (1723 K 0,036 Pa)	$2,28 \cdot 10^{-6}$ (1773 K 0,5 Pa)
$6,0 \cdot 10^{-6}$ (37,7m ⁻¹ 2023 K 0,30 Pa)	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$ (1823 K 0,027 Pa)	$1,9 \cdot 10^{-5}$ (1823 K 0,036 Pa)	$4,9 \cdot 10^{-6}$ (1873 K 0,5 Pa)
			$3,0 \cdot 10^{-5}$ (1923 K 0,036 Pa)	

Fonte: Autor.

Com base no modelo apresentado Capítulo 1.7, é possível comparar os resultados obtidos com aqueles da previsão do modelo. A seguir serão apresentados os efeitos das principais variáveis estudadas, sendo elas a temperatura, a relação área/volume, pressão, agitação e concentração inicial de fósforo.

3.1 Aplicação do modelo

O modelo desenvolvido por Zheng e colaboradores (31) foi adaptado com as variáveis utilizadas nos experimentos, parâmetros conhecidos da literatura e algumas constantes físicas do silício. Nos resultados a seguir são apresentadas as curvas cinéticas previstas pelo modelo em comparação aos resultados experimentais obtidos. Foram plotadas curvas baseadas em dados termodinâmicos distintos para efeito de comparação. O modelo A utiliza os dados termodinâmicos de energia livre de Gibbs de Miki et al. (32) e o modelo B os de Zaitsev et al. (33; 34). O modelo foi elaborado considerando somente evaporação da espécie gasosa P devido ao baixo teor inicial de fósforo no material. A evaporação da espécie P_2 não foi considerada porque segundo a literatura não é a espécie gasosa predominante nesta concentração de fósforo no silício. No Apêndice A são apresentadas as planilhas de cálculo utilizadas na construção das curvas do modelo.

3.2 Efeito da temperatura

A Figura 45 apresenta o perfil de remoção de fósforo em função do tempo para as temperaturas de 1923 K (1650 °C) e 2023 K (1750 °C) com relação área/volume de $37,7 \text{ m}^{-1}$.

Figura 45 - Efeito da temperatura na remoção de P á vácuo para $A/V = 37,7 \text{ m}^{-1}$.

Fonte: Autor.

A Figura 46 apresenta o mesmo perfil, porém com o modelo cinético em comparação com os resultados experimentais obtidos e em escala logarítmica para melhor visualização.

Figura 46 - Efeito da temperatura na remoção de P á vácuo para $A/V = 37,7 \text{ m}^{-1}$ com curvas dos modelos cinéticos.

Fonte: Autor.

Na Figura 45 verifica-se um efeito da temperatura na velocidade de remoção de fósforo somente na amostra de 1800 s (30 minutos). Na Figura 46 verifica-se que os resultados obtidos estão mais próximos dos resultados apresentados no modelo cinético para a temperatura de 1923 K (1650°C), do que para a de 2023 K (1750 °C). Pode-se observar ainda que o modelo A, baseado nos dados termodinâmicos de Miki et al. (32) nesse caso descreve melhor os resultados experimentais. Uma possível causa para esta diferença pode se dar devido a concentração de P inicial diferente utilizada por cada autor para obter ΔG^0 em cada trabalho. Zaitsev e colaboradores (33; 34) utilizaram P inicial entre 0,09% a 26,5%. Miki e colaboradores (32) utilizaram P inicial de 25 ppm, portanto mais próxima da usada nos experimentos mostrados na Figura 46.

A Figura 47 apresenta o perfil de remoção de fósforo em função do tempo para as temperaturas de 1923 K (1650 °C) e 2023 K (1750 °C) para os ensaios realizados com relação área/volume de $12,6 \text{ m}^{-1}$.

Figura 47 - Efeito da temperatura na remoção de P á vácuo para $A/V = 12,6 \text{ m}^{-1}$.

Fonte: Autor.

A Figura 48 apresenta o mesmo perfil, porém com o modelo cinético e escala logarítmica.

Figura 48 - Efeito da temperatura na remoção de P á vácuo para $A/V = 12,6 \text{ m}^{-1}$ com curvas dos modelos cinéticos.

Fonte: Autor.

Na Figura 48 verifica-se que os resultados experimentais estão próximos do modelo cinético de Miki (32), tanto para a temperatura de 1923 K (1650 °C) quanto de 2023 K (1750 °C). Nos primeiros 1800 segundos (30 minutos) os resultados acompanham

o modelo de Zaitsev (33; 34), mas depois ficam defasados em relação a este modelo e passam a acompanhar o modelo de Miki (32).

Utilizando o modelo foi possível prever o comportamento dos coeficientes de transferência de massa para cada etapa (k_L , k_E e k_G) e do global (k_P) em função da temperatura, mantendo fixas a pressão (0,3 Pa) e a dimensão característica ($r = 4,9 \cdot 10^{-2}$ m). A Figura 49 apresenta um gráfico com estas curvas.

Figura 49 - Curvas de k_P para cada etapa e etapa global variando com a temperatura. (Modelo).

Fonte: Autor.

Como se pode observar, os coeficientes de transporte das etapas 3 e 4 (k_E e k_G) aumentam com o aumento da temperatura. Na temperatura de 2123 K (1850 °C) a curva da etapa de transporte na fase gasosa (etapa 4) cruza com a de transporte através da camada limite (etapa 2), indicando que acima desta temperatura a etapa 4 passa a ser mais rápida que a etapa 2. Na temperatura de 2323 K (2050 °C) a curva da etapa de transporte através da camada limite (etapa 2) cruza com a de reação de evaporação na superfície (etapa 3), indicando que acima desta temperatura a etapa 3 passa a ser mais rápida que a etapa 2.

Para a pressão e agitação utilizadas na obtenção destas curvas, pode-se dizer que o aumento da temperatura até cerca de 2550 K (2277 °C) favorece a cinética de remoção de fósforo. Acima desta temperatura a velocidade de remoção tende a se estabilizar e ser limitada pela etapa de transporte de soluto através da camada limite estagnante (etapa 2). Este nível de temperatura é demasiado elevado para ser atingido em fornos de indução, talvez sendo possível em equipamentos como os fornos de fusão por feixe de elétrons, embora a evaporação de silício também aumente com a temperatura. Pode-se notar ainda que até 2323 K (2050 °C) a etapa controladora é a reação de evaporação na superfície.

3.3 Efeito da relação área/volume

A Figura 50 apresenta o perfil de remoção de fósforo em função do tempo para a temperatura de 1923 K (1650°C), comparando diferentes relações área/volume: 37,7 m⁻¹ e 12,6 m⁻¹.

Figura 50 - Efeito da relação A/V na remoção de P a vácuo na temperatura de 1923 K (1750°C).

Fonte: Autor.

A Figura 51 apresenta o mesmo perfil, porém com o modelo cinético.

Figura 51 - Efeito da relação A/V na remoção de P à vácuo na temperatura de 1923 K com curvas dos modelos cinéticos.

Fonte: Autor.

Na Figura 50 verifica-se que o aumento da relação A/V de $12,6 \text{ m}^{-1}$ para $37,7 \text{ m}^{-1}$ causou um aumento da velocidade de remoção do P, como era previsto pela teoria. A Figura 51 mostra esta tendência do modelo cinético e que os resultados obtidos estão consistentes com a previsão teórica para o modelo baseado no ΔG^0 de Miki (32). Já o modelo com os dados de Zaitsev (33; 34) apresenta maior velocidade na remoção do fósforo do que o que é obtido experimentalmente. A Figura 52 apresenta este perfil para a temperatura de 2023 K (1750 °C).

Figura 52 - Efeito da relação A/V na remoção de P a vácuo na temperatura de 2023 K (1750 °C).

Fonte: Autor.

A Figura 53 apresenta o mesmo perfil, porém com o modelo cinético para a temperatura de 2023 K (1750 °C).

Figura 53 - Efeito da relação A/V na remoção de P a vácuo na temperatura de 2023 K (1750 °C) com curvas dos modelos cinéticos.

Fonte: Autor.

Na Figura 52 verifica-se que para a temperatura mais elevada, de 2023 K (1750 °C), a relação A/V teve forte influência nos resultados. A curva com maior relação A/V apresentou maior velocidade na remoção de P, conforme era previsto pelo modelo. Cabe aqui ressaltar que apesar de a pressão ter sido dez vezes maior para a relação A/V de 12,6 m⁻¹ do que para a e 37,7 m⁻¹, isto foi computado no cálculo do modelo. Na Figura 53 verifica-se que os resultados acompanharam o modelo para relação A/V de 12,6 m⁻¹. Já para a relação de 37,7 m⁻¹ o modelo previa uma maior velocidade de remoção de P, porém os resultados se distanciaram do modelo, mostrando que alguma outra barreira cinética pode estar afetando a remoção do P em altas temperaturas 2023 K (1750 °C) e para alta relação A/V. Aqui novamente o modelo baseado nos dados termodinâmicos de Miki et al. (32) descreve melhor os resultados experimentais do que o de Zaitsev et al. (33; 34).

Com o objetivo de avaliar o tratamento de remoção de P por vaporização a vácuo em maior escala, foi realizado um experimento com 10 kg de silício, o qual devido as dimensões do cadinho (0,160 m de diâmetro interno) correspondeu a uma reduzida relação A/V de 4,9 m⁻¹. Este ensaio foi conduzido em pressão média muito superior

as empregadas anteriormente, de aproximadamente 1000 Pa (7,5 Torr), devido a estanqueidade deficiente proporcionada pela câmara de vácuo disponível para esta escala de tratamento. Foram realizados mais dois ensaios, um com pressão de 170 Pa e outro com pressão de 80 Pa. Ambos com relação área/volume de $4,9 \text{ m}^{-1}$. O primeiro teve que ser interrompido por problemas operacionais, não alcançando remoção de fósforo significativa. No segundo, porém, conseguiu-se uma redução de 35 para 23 ppm de fósforo em 16200 s (4h30min) a 2023 K (1750 °C), obtendo-se os resultados apresentados na Figura 54.

Figura 54 - Efeito da maior escala (10 kg) e de uma consequente menor relação A/V ($4,9 \text{ m}^{-1}$), na remoção de P á vácuo para ensaios conduzidos sob maiores pressões (1000 Pa e 80 Pa).

Fonte: Autor.

Nota-se que no ensaio de 1000 Pa não houve diminuição do teor de fósforo ao longo do tempo de tratamento, o que se deve provavelmente pela somatória de diversos fatores, dentre eles, principalmente a maior pressão, menor relação A/V e menor temperatura. Já no ensaio com 80 Pa e temperatura de 2023 K (1750 °C) obteve-se uma leve remoção, mostrando a influência da temperatura e da pressão de vácuo na câmara. A Figura 55 mostra as curvas de $\ln(P_0/P)$ versus At/V e os k_{Ps} encontrados para estes resultados experimentais.

Figura 55 - Curvas de $\ln(P_0/P)$ versus A/V e k_{Ps} encontrados pelo coeficiente angulares das linhas de tendência (linhas retas) para os resultados dos experimentos com menor A/V e maior pressão.

Fonte: Autor.

A imprecisão da linha de tendência do ensaio de 1000 Pa é muito elevada, mas é possível ter uma indicação da constante k_P . Pode-se notar que para os resultados de 1000 Pa, k_P teve valor negativo, o que indica que o teor de fósforo aumentou ao invés de diminuir. Isso pode ser confirmado no perfil da curva de 1000 Pa na Figura 54. O k_P obtido na curva de 80 Pa é da mesma ordem de grandeza dos obtidos a baixas pressões (Tabela 20). A Tabela 22 apresenta uma comparação dos k_{Ps} obtidos nos experimentos e os previstos pelo modelo com ΔG^0 de Miki et al. (32).

Tabela 22 - Comparação dos k_{Ps} obtidos nos experimentos e os previstos pelo modelo com ΔG^0 de Miki et al. (32).

Experimento	Experimental	Modelo (Equação 34)				
	k _P (Figura 55)	k _L	k _E	k _G	k _P	
A/V=4,9 m ⁻¹ , 2023 K 80 Pa	5,0·10 ⁻⁶ (R ² =0,9061)	3,8·10 ⁻⁴	5,4·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁶	
A/V=4,9 m ⁻¹ , 1923 K 1000 Pa	-3,6·10 ⁻⁶ (R ² =0,4852)	3,6·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁵	2,7·10 ⁻⁸	2,7·10 ⁻⁸	

Fonte: Autor.

Pode-se concluir que essa concentração de fósforo com o tempo tenha ocorrido porque nessa temperatura a evaporação de silício é elevada, e o fósforo evapora muito lentamente nessa faixa de pressão. Simulando pelo modelo a evaporação de

silício nessa pressão (1000 Pa), temperatura (1923 K), tempo (16200 s) e para a área do banho exposta ao vácuo utilizada ($0,02 \text{ m}^2$), a evaporação de silício é equivalente a 0,4 kg, como pode ser observado na Figura 56, enquanto a evaporação de fósforo é nula.

Figura 56 – Simulação da quantidade de silício evaporado para $T = 1923 \text{ K}$, $A = 0,02 \text{ m}^2$ e $p = 1000 \text{ Pa}$ em função do tempo. A seta verde indica a quantidade evaporada em 16200 s (4h30min).

Fonte: Autor.

Utilizou-se o modelo para prever qual seria o teor final de fósforo com relação A/V variável para um tempo de tratamento de 10800 s (3 horas) sob pressão de 0,3 Pa, temperaturas de 1923 K (1650 °C) e 2023 K (1750 °C) e concentração inicial de fósforo de 33 ppm. A Figura 57 apresenta as curvas obtidas.

Figura 57 – Simulação do teor final de fósforo após 10800 s (3 horas) sob pressão de 0,3 Pa e temperaturas de 1923 K (1650 °C) e 2023 K (1750 °C) com relação A/V variável e teor inicial de P de 33 ppm.

Fonte: Autor.

Como previsto, a quantidade de fósforo removida num determinado tempo aumenta com o aumento da relação A/V e com o aumento da temperatura. A mesma previsão foi feita, porém com volume fixo ($6,1 \cdot 10^{-4} m^3$) equivalente à massa de 1,5 kg de silício e variando somente a área. Fixou-se novamente um tempo de tratamento de 10800 s (3 horas), pressão de 0,3 Pa, temperaturas de 1923 K (1650 °C) e 2023 K (1750 °C) e concentração inicial de fósforo de 33 ppm. A Figura 58 apresenta as curvas obtidas.

Figura 58 - Simulação do teor final de fósforo após 10800 s (3 horas) sob pressão de 0,3 Pa e temperaturas de 1923 K (1650 °C) e 2023 K (1750 °C) com área variável, representada pelo diâmetro do banho, e teor inicial de P de 33 ppm.

Fonte: Autor.

O mesmo comportamento citado anteriormente é observado. É prevista uma maior remoção de fósforo com o aumento da área da superfície exposta ao vácuo e com o aumento da temperatura para um determinado período de tempo e mesmo teor de fósforo inicial, pressão e para volume constante.

A relação A/V não tem influência sobre os coeficientes de transporte de massa. Ainda assim, utilizou-se o modelo para prever o comportamento dos coeficientes de transferência de massa para cada etapa (k_L , k_E e k_G) e do global (k_P) em função da área exposta ao vácuo, representada pelo diâmetro da superfície do banho (que é utilizado no cálculo do coeficiente da etapa 2), mantendo-se fixos o volume ($2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$) (0,5 kg de Si líquido), a pressão (0,3 Pa) e a temperatura (1923 K) e considerando o líquido contido num cadinho cilíndrico. A Figura 59 apresenta um gráfico com estas curvas.

Figura 59 - Curvas dos coeficientes de transferência de massa para cada etapa (k_L , k_E e k_G) e do global (k_P) em função do diâmetro da superfície do banho. (Modelo).

Fonte: Autor.

Pode-se observar que a variação da área superficial do banho não afeta os coeficientes das etapas 3 e 4 e afeta levemente o coeficiente da etapa 2, com efeito de diminuição da velocidade com o aumento do diâmetro. O coeficiente global praticamente não é afetado por esta variação.

3.4 Efeito da pressão

A Figura 60 apresenta o perfil de remoção de fósforo em função do tempo para a temperatura de 1923 K (1650 °C) comparando um ensaio realizado em baixa pressão (0,28 Pa) com o ensaio realizado em maior pressão (100 Pa), juntamente com a previsão do modelo para os resultados de 100 Pa. A razão da realização de teste em maior pressão foi a de verificar se este nível mais alto poderia propiciar uma remoção de fósforo satisfatória. Esta pressão é próxima do nível empregado nos desgaseificadores industriais de aço líquido, que em escala industrial são equipamentos mais simples que fornos de indução a vácuo.

Figura 60 - Comparação entre ensaios com baixa pressão, à pressão de 100 Pa e modelo.

Fonte: Autor.

Verifica-se que o aumento da pressão reduziu drasticamente a cinética de remoção de P, mostrando que o uso de um equipamento mais simples para promover este refino deve impactar drasticamente em um aumento do tempo de tratamento. Pode-se observar que no ensaio de 100 Pa houve aumento no teor de fósforo com o tempo. Com 10800 s (3 horas) de tratamento o teor de fósforo começa a diminuir e alcança o teor previsto no modelo. Uma provável causa para esta elevação no teor de fósforo com o tempo é uma possível contaminação na coleta das amostras.

Neste ensaio as amostras foram coletadas pelo sistema de vazamento em moldes de zirconita, onde o cadinho é inclinado e parte do silício líquido é vertido no molde cerâmico, como apresentado no Capítulo 2.7. Foi notado que uma camada de material foi depositada na região superior interna do cadinho durante o tratamento a vácuo. Este material é oriundo de condensação de elementos que foram vaporizados do silício. Ao ser vertido nos moldes, o silício líquido arrasta todas as impurezas condensadas na parede interna do cadinho para o interior das amostras.

Fez-se um ensaio onde o Si foi tratado sob vácuo de 0,1 Pa durante 18000 s (5 horas) a 1923 K (1650 °C), com relação área/volume de $12,6 \text{ m}^{-1}$. Ao final deste período de tempo, coletou-se uma amostra com um amostrador de grafita sem verter o líquido. A Tabela 23 apresenta os resultados destas análise químicas, incluindo o Si antes do tratamento a vácuo e o material depositado nas paredes do cadinho.

Tabela 23 - Resultados da análise química do Si antes do tratamento a vácuo, Si coletado com amostrador de grafite após tratamento e material condensado nas paredes internas do cadinho durante o tratamento (em ppm).

Elemento	Si matéria-prima	Si tratado sob vácuo (amostrador de grafite)	Material condensado nas paredes internas do cadinho
B	6	8	8
Mn	265	63	97
Ca	4100	650	110000
P	66	5	1000
Fe	1800	2000	1600
Cr	6	6	7
Ni	8	11	22
Ti	125	151	76
Mg	15	<0,5	2
Na	20	9	14
Zr	16	171	9
Zn	1		3
V	4	5	4
Cu	9	12	33
Al	19	12	165

Fonte: Autor.

Nota-se a grande concentração dos elementos voláteis Ca, P e Al no material depositado e sua remoção do Si tratado a vácuo, o que confirma a condensação nas paredes do cadinho, mesmo esta estando a mais de 973 K (700 °C) durante as corridas. Com o posterior desenvolvimento dos amostradores de grafita este problema pôde ser contornado.

Foi traçada a curva de $\ln \frac{\%P_0}{\%P}$ versus $\frac{A}{V} \cdot t$, para se determinar o coeficiente de transporte de massa global (k_p) do fósforo para o ensaio com pressão de 100 Pa. A Figura 61 mostra esta curva.

Figura 61 - Curvas de $\ln(P_0/P)$ versus At/V e k_{Ps} encontrados pelo coeficiente angular da linha de tendência (linha preta) para os resultados do experimento com pressão de 100 Pa.

Fonte: Autor.

O primeiro ponto experimental referente à composição da matéria-prima foi removido para melhor adequar a linha de tendência aos resultados. O k_p obtido de $1 \cdot 10^{-6}$ m/s se aproxima dos encontrados para os ensaios de baixa pressão (Tabela 20), e é menor que aqueles, conforme previsão teórica.

Foi feito um ensaio com pressão fixa de 10 Pa. Essa pressão foi conseguida somente com as bombas mecânica e rotativa, e mais tarde a pressão diminuiu e então se fez uma leve adição de argônio para compensar. O silício foi tratado a 10 Pa por 18000 s (5 horas) e por mais 3600 s (1 hora) com a bomba difusora. O vácuo alcançado nesta etapa foi de 0,023 Pa. Este ensaio visava avaliar se um equipamento mais simples e de menor custo conduziria a resultados satisfatórios, tais como os obtidos em forno a vácuo com bomba difusora. A Figura 62 apresenta um gráfico com os resultados obtidos. A curva mostra a redução rápida no teor de fósforo durante esta redução de pressão que é marcada no gráfico pela barra de cor laranja. A temperatura foi mantida em 1923 K (1650 °C) e a relação área/volume de $12,6 \text{ m}^{-1}$. No entanto, mesmo antes do acionamento da bomba difusora se nota uma queda importante do teor de fósforo, mostrando que é possível se trabalhar em maiores pressões.

Figura 62 - Corrida com pressão de 10 Pa (Bombas mecânica e roots) refeita com maior tempo. A barra laranja indica a queda de pressão de 10 Pa para 0,023 Pa. No modelo foi inserida esta queda de pressão.

Fonte: Autor.

Utilizando o modelo foi possível prever o comportamento dos coeficientes de transferência de massa para cada etapa (k_L , k_E e k_G) e do global (k_P) em função da pressão, mantendo fixas a temperatura (1923 K) e a dimensão característica ($r = 4,9 \cdot 10^{-2}$ m). A Figura 63 apresenta um gráfico com estas curvas.

Figura 63 - Curvas de k_P para cada etapa e etapa global variando com a pressão. (Modelo).

Fonte: Autor.

Como se pode observar, os coeficientes de transporte das etapas 2 e 3 (k_L e k_E) permanecem indiferentes a variação de pressão. Já o coeficiente da etapa 4 de transporte do soluto na fase gasosa (k_G') diminui com o aumento da pressão. Na pressão de 0,064 Pa a curva da etapa de transporte na fase gasosa (etapa 4) cruza com a de transporte através da camada limite (etapa 2), indicando que acima desta pressão a etapa 4 passa a ser mais lenta que a etapa 2. Na pressão de 2,05 Pa a curva da etapa de transporte na fase gasosa (etapa 4) cruza com a de reação de evaporação na superfície (etapa 3), indicando que acima desta pressão a etapa 4 passa a ser mais lenta que a etapa 3. Este fenômeno foi observado nos resultados experimentais da Tabela 20 comparando os resultados com pressões variando de 0,08 Pa até 2,05 Pa.

Pela curva do coeficiente de transporte de massa global (k_P) pode-se observar ainda que a pressão tem um certo limite mínimo de cerca de 0,3 Pa para a remoção de fósforo nestas condições de temperatura e dimensões do banho. Abaixo desta pressão a velocidade de reação não se altera e é controlada pela etapa 3 de reação de evaporação na superfície.

3.5 Efeito da agitação

Pretendia-se avaliar o efeito da agitação do banho através de duas técnicas:

- Agitação eletromagnética do forno de indução;
- Agitação por injeção de gás inerte no banho;

No primeiro caso, a alteração do nível de agitação é possível devido ao fato que quando se utilizam cadinhos de grafita comum há pouca agitação do líquido, já que as correntes são induzidas preferencialmente no cadinho de grafita. No entanto, se um cadinho não condutor ou pouco condutor for utilizado, as correntes devem ser induzidas preferencialmente no silício, o que deve agitá-lo mais intensamente. Desta forma, seria possível alterar a condição de agitação do banho apenas alterando o tipo de cadinho usado na fusão. Pretendia-se usar cadinhos de grafita-argila ou cadinhos de carboneto de silício comerciais. No entanto, o uso destes cadinhos mostrou-se inviável.

Em contato com silício líquido, sob vácuo da ordem de $3 \cdot 10^{-1}$ Pa, houve geração de gases e projeção de líquido, principalmente no cadinho de grafita-argila. Isso ocorreu pelo contato do Si líquido com os óxidos de alumina e silício presentes na argila sob vácuo, favorecendo as seguintes reações químicas:

No caso do cadinho de carboneto de silício, sob este mesmo nível de vácuo, também houve geração de gases e projeção de líquido, apesar dele ser ligado ao carbono. Isto significa que o nível de pureza deste cadinho não é suficientemente alto para se trabalhar com Si neste nível de vácuo. A pressão mínima em que foi possível manter o Si líquido com um nível aceitável de projeções foi de cerca de 600 Pa, o que praticamente anula a remoção de impurezas por evaporação, conforme dados apresentados no capítulo anterior.

A agitação pode ser promovida ainda por injeção de um gás inerte no banho. Esta injeção tem o inconveniente de aumentar momentaneamente a pressão da câmara, mas pode propiciar intensa agitação. Para tanto foi projetado e construído um dispositivo de injeção de gás inerte no banho de forma a promover a agitação do banho. Foram testadas lanças de alumina, quartzo e grafita com argônio ultra-puro (99,999%), porém não foi possível injetar gás no banho com nenhuma delas. Assim que as lanças tocavam na superfície do banho, violentas reações tinham início e o líquido era projetado para fora do cadinho. As vazões de gás testadas na injeção foram de no máximo 2 litros por minuto. Uma solução encontrada para este problema foi aumentar a vazão de gás para 8 a 9 NI/min com a ponta da lança próxima da superfície, porém sem tocá-la, criando um vórtice sobre a superfície do banho, e assim promovendo sua agitação. A desvantagem desta técnica é o aumento de pressão na câmara, que ficou em torno de 250 Pa.

A Figura 64 mostra a evolução com o tempo do teor de fósforo para este ensaio realizado com agitação por sopro superficial de argônio. A pressão na câmara foi de 250 Pa e a relação A/V nominal utilizada foi de $12,6 \text{ m}^{-1}$, porém este número não leva em conta o aumento de área causado pelo vórtice originário do sopro no banho. Os resultados do ensaio com pressão de 100 Pa e A/V de $37,1 \text{ m}^{-1}$, já apresentados anteriormente, foram traçados no mesmo gráfico para ser possível comparar os resultados do ensaio com agitação e os de um sem agitação por sopro e com a pressão mais próxima possível do primeiro. A previsão do modelo cinético também é apresentada na mesma figura.

Figura 64 - Efeito da agitação na remoção de P em função do tempo por tratamento a vácuo na temperatura de 1923 K (1650°C) e curvas de simulação da variação no teor de fósforo sob pressão de 250 Pa, 1923 K e $12,6 \text{ m}^{-1}$.

Fonte: Autor.

Nota-se que a remoção de fósforo foi mais acentuada no ensaio com agitação, apesar de ter sido realizada sob uma pressão 2,5 vezes maior e com menor relação de A/V que o ensaio de 100 Pa, dois fatores que afetam negativamente a cinética de remoção de P do Si, como visto anteriormente.

Poder-se-ia concluir que o efeito da agitação compensou o aumento de pressão na câmara. Porém o modelo foi testado com pressão de 250 Pa, 1923 K (1650 °C), tempo de 10800 s (3 horas) e com a velocidade de convecção do líquido variando de $2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ até $2 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ e não houve qualquer alteração prevista para o teor final de fósforo com a alteração desta velocidade.

Foi feita ainda uma simulação do teor de fósforo versus tempo variando a área de superfície exposta ao vácuo, com volume constante de $6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ equivalente a massa de 1,5 kg de silício, pressão de 250 Pa e temperatura de 1923 K (1650 °C). A Figura 65 apresenta as curvas obtidas, com a área representada pelo diâmetro da superfície do banho.

Figura 65 – Variação no teor de P em função do tempo, para diferentes valores de área de superfície exposta ao vácuo, com volume constante de $6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ equivalente a massa de 1,5 kg de silício, pressão de 250 Pa e temperatura de 1923 K (1650 °C). A área é representada pelo diâmetro da superfície do banho.

Fonte: Autor.

Pode-se notar que a faixa de diâmetros que mais se aproxima dos resultados obtidos está entre a faixa de 0,3 e 0,6 m. Considerando o limite inferior deste limite, e assumindo que somente o aumento de área causado pelo vórtice do sopro foi responsável por esta remoção de fósforo maior do que a prevista pelo modelo, pode-se deduzir que esta área foi aumentada em pelo menos três vezes a área de uma superfície plana do banho (diâmetro interno do cadinho = 0,098 m), sem considerar o aumento de área provocada pela indução magnética, já mencionado anteriormente.

Foi feita ainda uma simulação variando a velocidade de convecção do líquido para tentar prever qual seria sua influência na remoção de fósforo a baixa pressão. Fixou-se a pressão em 0,28 Pa, a temperatura em 1923 K (1650 °C), o volume em $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ equivalente a massa de 0,5 kg de silício e o diâmetro do cadinho em $9,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$. A Figura 66 apresenta os resultados da simulação.

Figura 66 - Simulação utilizando o modelo para prever a remoção de fósforo com diferentes velocidades de convecção do líquido, para 0,28 Pa, 1923 K e relação A/V de $37,1 \text{ m}^{-1}$.

Fonte: Autor.

Como se pode observar, acima de certa velocidade de convecção, esta passa a não ter mais efeito na remoção do fósforo. Já para baixas velocidades, a taxa de remoção de fósforo tende a diminuir, uma vez que os átomos de fósforo têm menos exposição à atmosfera de vácuo.

Utilizando o modelo foi possível prever o comportamento dos coeficientes de transferência de massa para cada etapa (k_L , k_E e k_G) e do global (k_P) em função da velocidade de convecção, mantendo fixas a pressão (0,3 Pa), a temperatura (1923 K) e a dimensão característica ($r = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ m}$). A Figura 67 apresenta um gráfico com estas curvas.

Figura 67 - Curvas de k_p para cada etapa e etapa global variando com a velocidade de convecção do líquido. (Modelo).

Fonte: Autor.

Velocidades de convecção do banho abaixo de $2 \cdot 10^{-4}$ m/s prejudicam a cinética de remoção de fósforo na temperatura de 1923 K e 0,3 Pa. Abaixo deste valor, a etapa controladora é a etapa 2. No entanto, acima de $2 \cdot 10^{-4}$ m/s, a etapa controladora passa a ser a etapa 3 e o aumento da velocidade de convecção não tem mais efeito na remoção do fósforo.

3.6 Efeito da concentração inicial de fósforo

Foi testado ainda um silício grau metalúrgico com teor de fósforo de cerca de 119 ppm, proveniente de outra etapa de purificação de silício no IPT. A Figura 68 apresenta uma comparação entre os resultados do ensaio com 119 ppm e 33 ppm iniciais.

Figura 68 - Comparação da curva de remoção de fósforo obtida para o silício com 119 ppm com outra de teor inicial de fósforo menor (33 ppm). T=1923 K (1650 °C), p=0,2 Pa.

Fonte: Autor.

Pode-se notar que a taxa de remoção foi maior no silício com alto teor de fósforo inicial na primeira hora de refino. A partir deste tempo as duas curvas praticamente se igualaram. Isto é condizente com a previsão cinética. A temperatura de tratamento foi de 1923 K (1650 °C), e a pressão da câmara se manteve em 0,2 Pa em ambos os ensaios.

3.7 Demais elementos voláteis

Da Figura 69 até a Figura 72 verifica-se o comportamento dos demais elementos que podem ser removidos do silício por tratamento à vácuo, ou seja, aqueles elementos que possuem coeficiente de volatilidade relativa maior que 1.

Figura 69 - Variação do teor de Manganês com o tempo durante os ensaios de remoção de P á vácuo.

Fonte: Autor.

Figura 70 - Variação do teor de Cálcio com o tempo durante os ensaios de remoção de P á vácuo.

Fonte: Autor.

Figura 71 - Variação do teor de Cobre com o tempo durante os ensaios de remoção de P á vácuo.

Fonte: Autor.

Figura 72 - Variação do teor de Alumínio com o tempo durante os ensaios de remoção de P á vácuo.

Fonte: Autor.

Nestas figuras verifica-se que o tratamento a vácuo também propicia a remoção de outras impurezas do silício, com graus de refino bastante acentuados. Todos os resultados apresentados se referem aos ensaios realizados com relação A/V de 37,7 m⁻¹, já que nos ensaios realizados com menor relação A/V, houve contaminação do banho com diversos elementos não propiciando a possibilidade de avaliar o efeito do tratamento a vácuo para estes elementos.

3.8 Evaporação de silício

A Figura 73 mostra uma curva teórica da evaporação de silício em função da temperatura durante 10800 s (3 horas) de tratamento, pressão de 0,28 Pa e área de exposição do banho ao vácuo de $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$, que equivale ao cadinho de diâmetro interno de 0,098 m utilizado nos experimentos.

Figura 73 - Previsão teórica de perda de Si por evaporação durante um tratamento a vácuo de 3 horas, com área de $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ e 0,3 Pa em função da temperatura. Foi plotada a previsão do modelo para a remoção de fósforo em função da temperatura nas mesmas condições.

Fonte: Autor.

Nesses cálculos não é considerado o volume de silício. Já que ele ocupa praticamente toda a superfície do banho, esta passa a ser quem controla a evaporação de silício. Nota-se que a perda de silício aumenta exponencialmente com a temperatura. Até certos níveis as perdas são aceitáveis, mas inviabilizam o processo em temperaturas muito elevadas, além das dificuldades relativas aos limites de temperatura dos equipamentos. Pela comparação das curvas, a faixa de temperatura de 1923 K (1650 °C) a 2023 K (1750 °C) utilizada neste trabalho parece ser a ideal.

4 CONCLUSÕES

O objetivo do trabalho foi atingido. Foram obtidos teores de fósforo menores que 1 ppm no silício tratado em forno de indução a vácuo.

Os coeficientes globais de transporte de massa experimentais obtidos estão mais próximos daqueles obtidos por Safarian e Tangstad (30), e as diferenças encontradas são decorrentes de diferentes condições experimentais, principalmente temperatura do banho e pressão de trabalho.

O modelo cinético de remoção de fósforo do silício baseado nos dados termodinâmicos de Miki et al. (32) descreve melhor os resultados experimentais do que o de Zaitsev et al. (33; 34) para silício com baixo teor de fósforo inicial (cerca de 40 ppm).

O aumento da temperatura até cerca de 2550 K (2277 °C) favorece a cinética de remoção de fósforo na pressão de 0,3 Pa e velocidades de agitação do líquido de 0,2 m/s. Acima desta temperatura, a taxa de remoção tende a se estabilizar e ser limitada pela etapa de transporte de soluto através da camada limite estagnante (etapa 2).

A variação da área superficial do banho não afeta os coeficientes das etapas 3 e 4 (evaporação na superfície e transporte no gás) e afeta levemente o coeficiente da etapa 2 (transporte de soluto através da camada limite estagnante), com efeito de diminuição da velocidade com o aumento do diâmetro. O coeficiente global não é afetado por esta variação.

A pressão tem certo limite mínimo de 0,3 Pa para a remoção de fósforo na temperatura de 1923 K e diâmetro do banho de 0,098 m. Abaixo desta pressão a velocidade de reação não se altera e é controlada pela etapa 3 (evaporação na superfície).

Velocidades de convecção do banho abaixo de $2 \cdot 10^{-4}$ m/s prejudicam a cinética de remoção de fósforo na temperatura de 1923 K e 0,3 Pa. Abaixo deste valor, a etapa controladora é a etapa 2 (transporte de soluto através da camada limite estagnante). No entanto, acima de $2 \cdot 10^{-4}$ m/s, a etapa controladora passa a ser a etapa 3 (evaporação na superfície) e o aumento da velocidade de convecção não tem mais efeito na remoção do fósforo.

A taxa de remoção de fósforo é maior em lotes de silício com maior teor de fósforo inicial. O tratamento a vácuo também propicia a remoção de outras impurezas do silício, como Al, Ca, Mn e Cu, com graus de refino bastante acentuados.

Cadinhos de grafita-argila e cadinhos de carboneto de silício comerciais não são adequados para refino de silício sob vácuo.

É possível refinar o silício de 30 ppm para 0,1 ppm de fósforo em 3 horas de tratamento. A perda de silício aumenta exponencialmente com a temperatura. Até certos níveis as perdas são aceitáveis, mas inviabilizam o processo em temperaturas muito elevadas. A faixa de temperaturas entre 1923 K (1650 °C) a 2023 K (1750 °C) utilizada neste trabalho parece ser a ideal.

Conclui-se que o processo de remoção de fósforo via fusão a vácuo é tecnicamente viável. Este processo é promissor no refino de silício para a fabricação de células para conversão de energia solar.

REFERÊNCIAS

1. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília: CGEE, 2010. 360 p. (Estudo prospectivo).
2. COLETTI, G. et al. Impact of metal contamination in silicon solar cells. **Advanced functional materials**, [Weinheim], v. 21, p. 879-890, 2011.
3. WINKLER, O. C.; BAKISH, R. A. **Vacuum metallurgy**. Amsterdam: Elsevier, 1971. 890 p.
4. EUROPEAN PHOTOVOLTAIC INDUSTRY ASSOCIATION - EPIA. **Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017**. Brussels: EPIA, 2013. 59 p. (Report).
5. SCHEI, A.; TUSET, J. K.; TVEIT, H. **Production of high silicon alloys**. Trondheim: Tapir, 1998. 363 p.
6. XAKALASHE, B. S. **Removal of phosphorus from silicon melts by vacuum refining**. 2011. 49 p. Thesis (Master of Science) - Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2011.
7. PIRES, J. C. S.; BRAGA, A. F. B.; MEI, P. R. Profile of impurities in polycrystalline silicon samples purified in an electron beam melting furnace. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [Amsterdam], v. 79, p. 347-355, 2003.
8. FLAMANT, G. et al. Purification of metallurgical grade silicon by a solar process. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [Amsterdam], v. 90, p. 2099-2106, 2006.
9. JONES, V. Electronic Devices and Circuits / Semiconductor - Materials Processing. Cambridge. Disponível em: <http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture_2/materials/materials.html>. Acesso em: 1 out. 2012.
10. GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; VOSS, B. **Crystalline Silicon Solar Cells**. New York : Wiley, 1998. 254 p.
11. DEGOULANGE, J. et al. Multicrystalline silicon wafers prepared from upgraded metallurgical feedstock. **Solar energy materials & Solar cells**, [Amsterdam], v. 92, p. 1269-1273, 2008.
12. SILVA, P. F. Breve história da energia solar. Lisboa. Disponível em: <<http://web.ist.utl.pt/palmira/solar.html>>. Acesso em: 24 jan. 2014
13. BRAGA, A. F. B. et al. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [Amsterdam], v. 92, p. 418-424, 2008.
14. SARTI, D.; EINHAUS, R. Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [Amsterdam], v. 72, p. 27-40, 2002.

15. ALDOUS, S. HowStuffWorks - Como funcionam as células solares. São Paulo. Disponível em: <<http://ambiente.hsw.uol.com.br/celulas-solares1.htm>>. Acesso em: 21 jan. 2014.
16. DEL COSO, G.; DEL CAÑIZO, C.; SINKE, W.C. The impact of silicon feedstock on the PV module cost. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [Amsterdam], v. 94, p. 345-349, 2010.
17. JOHNSTON, M. D. et al. High-temperature refining of metallurgical-grade silicon: A review. **Journal of Materials**, [Warrendale], v. 64, n. 8, p. 935-945, 2012.
18. ZHAO, L. et al. Low-temperature purification process of metallurgical silicon. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [Changsha], v. 21, p. 1185-1192, 2011.
19. SEMICONDUCTOR EQUIPMENT AND MATERIALS INTERNATIONAL. **Specification for virgin silicon feedstock materials for photovoltaic applications**: SEMI PV17-0611. [Norma técnica]. San Jose: s.n., 2011. 13 p.
20. PIZZINI, S. Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [Amsterdam], v. 94, p. 1528-1533, 2010.
21. BINETTI, S. et al. Study of defects and impurities in multicrystalline silicon grown from metallurgical silicon feedstock. **Materials Science and Engineering B**, [Amsterdam], v. 159-160, p. 274-277, 2009.
22. STEMPNIAK, R. A. A ciência e a tecnologia do vácuo: Resumo histórico e algumas aplicações. Sociedade Brasileira de Vácuo. Disponível em: <<http://www.sbvacu.org.br/noticias/o-que-e-vacuio.pdf>>. Acesso em: 23 jan. 2014.
23. COMINELI, O. G.; MOURA NETO, C. de. A utilização de vácuo na produção e purificação de lítio metálico. **Revista brasileira de aplicações de vácuo**, Campinas, v. 12, n. 1 e 2, p. 17-20, 1993.
24. MEI, P. R.; CAMPOS FILHO, M. P. de. Purificação de estanho por aquecimento prolongado em vácuo. **Revista brasileira de aplicações de vácuo**, Campinas, v. 3, n. 1 e 2, 1983, p. 161-169.
25. VASSILEVA, V.; VUTOVA, K.; MLADENOV, G. Analysis of the thermodynamic conditions of refining during electron beam melting of refractory metals. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, Weinheim, v. 37, n. 7, p. 613-618, 2006.
26. SUSAKI, K. Cinética de evaporação de manganês no refino de aço sob vácuo. **Revista brasileira de aplicações de vácuo**, Campinas, v. 1, n. 1, p. 22-30, 1981.

27. ZHENG, S. S. et al. Mass transfer of phosphorus in silicon melts under vacuum induction refining. **Metallurgical and Material Transactions B**, [Warrendale], v. 41, n. 6, p. 1268-1273, 2010.

28. SAFARIAN, J.; TANGSTAD, M. Vacuum refining of molten silicon. **Metallurgical and materials transactions B**, [Warrendale], v. 43B, p. 1427-1445, n. 6, 2012.

29. KUBASCHEWSKI, O.; EVANS, E. L. **Metallurgical thermochemistry**. 4th ed. Oxford: Pergamon Press, 1967. 495 p.

30. SAFARIAN, J.; TANGSTAD, M. Kinetics and mechanism of phosphorus removal from silicon in vacuum induction refining. **High temperature materials and processes**, [Berlin, Boston], v. 31, n. 1, p. 73-81, 2012.

31. ZHENG, S. S. et al. Numerical Simulation of Phosphorus Removal from Silicon by Induction Vacuum Refining. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [Amsterdam], v. 42A, p. 2214-2225, 2011.

32. MIKI, T.; MORITA, K.; SANO, N. Thermodynamics of Phosphorus in Molten Silicon. **Metallurgical and Materials Transactions B**, [Amsterdam], v. 27B, 1996.

33. ZAITSEV, A. I.; SHELKOVA, N. E.; KODENTSOV, A. A. Thermodynamic properties and phase equilibria in the silicon-phosphorus system. **Journal of phase equilibria**, [Materials Park, OH], v. 21, n. 6, p. 528-533, 2000.

34. ZAITSEV, A. I., LITVINA, A. D.; HELKOVA, N. E. Thermodynamic properties of Si-P melts. **High temperature**, [Moscow], v. 39, n. 2, p. 227-232, 2001. Translated from Teplofizika Vysokikh Temperatur.

35. CHASE, M. W. Jr. JANAF thermochemical tables 3. **Journal of physical and chemical reference data**, New York, v. 14, n. 1, 1985.

36. SCHLESINGER, M. E. The thermodynamic properties of phosphorus and solid binary phosphides. **Chemical Reviews**, Washington, v. 102, n. 11, p. 4267-4301, 2002.

37. WAGNER, C. **Thermodynamics of alloys**. Cambridge : Addison Wesley Press, 1952. 161 p. 4 v.

38. SHIMPO, T.; YOSHIKAWA, T. E MORITA, K. Thermodynamic study of the effect of calcium on removal of phosphorus from silicon by acid leaching treatment. **Metallurgical and Materials Transactions B**, [Warrendale], v. 35, n. 2, p. 277-284, 2004.

39. SAFARIAN, J.; TANGSTAD, M. Vacuum behavior of the dissolved elements in molten silicon. In: SILICON FOR THE CHEMICAL AND SOLAR INDUSTRY, X, 2010, Alesund-Geirander, Norway, p. 41-50.

40. BENEDUCCE NETO, F. **Contribuição ao estudo das interações metal / revestimento em forno à indução sob vácuo**. 1991, 122 p. Dissertação (mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
41. SILVA, P. H. B. da. **Estudo fundamental da remoção de fósforo de silício por tratamento a vácuo**. 2011, 46 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.
42. SZEKELY, J.; CHANG, C.W.; JOHNSON, W.E. Experimental measurement and prediction of melt surface velocities in a 30000 lb inductively stirred melt. **Metallurgical Transactions B**, [Warrendale] v. 8, n. 2, p. 514-517, 1977.
43. MACHLIN, E.S. Kinetics of vacuum induction refining - Theory. **Transactions TMS-AIME**, [Englewood], v. 218, p. 314-326, 1960.
44. TARAPORE, E. D.; EVANS, J. W. Fluid velocities in induction melting furnaces: Part I. Theory and laboratory experiments. **Metallurgical Transactions B**, [Warrendale] Vol. 7B, p. 343-351, 1976.
45. TARAPORE, E. D.; EVANS, J. W.; LANGFELDT, J. Fluid velocities in induction melting furnaces: Part II. Large scale measurements and predictions. **Metallurgical Transactions B**, [Warrendale], v. 8B, p. 179-184, 1977.
46. SUZUKI, K. et al. Gaseous removal of phosphorus and boron from molten silicon. **Journal of The Japan Institute of Metals**, [Sendai, Miyagi], v. 54, n. 2, p. 161-167, 1990. In japanese.
47. YUGE, N. et al. Removal of phosphorus, aluminum and calcium by evaporation in molten silicon. **Journal of The Japan Institute of Metals**, [Sendai, Miyagi], v. 61, n. 10, p. 1086-1093, 1997. In japanese.
48. YUGE, N., et al. Purification of metallurgical silicon up to solar grade. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [Amsterdam], v. 34, p. 243-250, 1994.
49. ZHENG, S. S. et al. Elimination of phosphorus vaporizing from molten silicon at finite reduced pressure. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [Beijing], v. 21, p. 697-702, 2011.
50. ZHENG, S. S. et al. Separation of phosphorus from silicon by induction vacuum refining. **Separation and purification technology**, [Amsterdam], v. 82, p. 128-137, 2011.
51. MITRAŠINOVIĆ, A. M.; D'SOUZA, R.; UTIGARD, T. A. Impurity removal and overall rate constant during low pressure treatment of liquid silicon. **Journal of Materials Processing Technology**, [Amsterdam], v. 212, p. 78-82, 2012.

52. WEI, K. X. et al. Vacuum distillation refining of metallurgical grade silicon (I) - Thermodynamicson removal of phosphorus from metallurgical grade silicon. **Transaction of Nonferrous Metals Society of China**, [Beijing], v. 17, p. s1022-s1025, 2007.
53. DOTTA, V. U. **Remoção do fósforo em silício grau metalúrgico via refusão em forno de feixe de elétrons visando a obtenção de material de grau solar**. 2011, 67 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.
54. OSOKIN, V. A. et al. Electron-beam technology for refining polycrystalline silicon to be used in solar power applications. **Metallurgist**, [New York], v. 52, n. 1-2, p. 121-127, 2008. Translated from Metallurg, n. 2, p. 69-73, 2008.
55. WANG, Q. et al. Impurities evaporation from metallurgical-grade silicon in electron beam melting process. **Rare Metals**, [Beijing], v. 30, n. 3, p. 274-277, 2011.
56. PENG, X. et al. Removal of aluminum from metallurgical grade silicon using electron beam melting. **Vacuum**, [London], v. 86, p. 471-475, 2011.
57. SUN, J. et al. Purification of metallurgical grade silicon in an electron beam melting furnace. **Surface and Coatings Technology**, [Amsterdam], 5 p., 2012. In press.
58. MEI, P. R. et al. Purification of metallurgical silicon by horizontal zone melting. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [Amsterdam], v. 98, p. 233-239, 2012.
59. HANAZAWA, K.; YUGE, N.; KATO, Y. Evaporation of phosphorus in molten silicon by an electron beam irradiation method. **Materials Transactions**, [Sendai], v. 45, n. 3, p. 844-849, 2004.
60. PIRES, J. C. S. et al. The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting. **Journal of Materials Processing Technology**, [Amsterdam], v. 169, p. 16-20, 2005.
61. CÔRTEZ, A. D. S. et al. Effects of impurities concentration on the efficiency of solar cells manufactured with upgrade metallurgical silicon. In: PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE (PVSC), 37th, 2011, Seattle. IEEE, 2011. p. 2147-2150.
62. JIANG, D. et al. Evaporated metal aluminium and calcium removal from directionally solidified silicon for solar cell by electron beam candle melting. **Vacuum** [London], v. 86, p. 1417-1422, 2012.

APÊNDICE A

Planilha utilizada nos cálculos e previsões do modelo. Os campos em amarelo são as variáveis e os em fundo branco são valores calculados pela planilha:

Modelo refino de silício a vácuo								
Evaporação de Si								
	preencher							
γ_{Si}	1			M_{Si}	0,02809	kg/mol		
X_{Si}	0,995			α	1			
P camara	0,02	Pa		δ	0,5	m		
R_{Si}	1,2E-10	m		N_s	6E+23	mol-1		
σ_{Si}	2,4E-10	m		D cadinho	98	mm		
m_{Si}	4,7E-26	kg		A cadinho	0,00754	m2		
k_b	1,4E-23	m2 kg/s2 K						
Tempo fixo				t	3600	s		
T	$\log p_i^0$	p_i^0	$P_{Si} \text{ equil}$	D_{Si}	$1/k_{Si}$	k_{Si}	j_{Si}	J_{Si}
[°C]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[m2/s]		[m/s]	[mol/s]	[g]
1500	-0,71845	0,19123	0,19027	1918,79458	0,00351	284,998	2,8E-05	2,80541
1600	-0,10255	0,78967	0,78572	2083,39706	0,00341	293,143	0,00011	11,2799
1700	0,45025	2,81999	2,80589	2252,4544	0,00332	301,068	0,00039	39,2736
1800	0,94911	8,89436	8,84989	2425,85218	0,00324	308,79	0,0012	120,919
Temperatura fixa				T	1650	°C		
t	$\log p_i^0$	p_i^0	$P_{Si} \text{ equil}$	D_{Si}	$1/k_{Si}$	k_{Si}	j_{Si}	J_{Si}
[min]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[m2/s]		[m/s]	[mol/s]	[g]
0	0,18112	1,51746	1,50987	2167,37623	0,00337	297,132	0,00021	0
60	0,18112	1,51746	1,50987	2167,37623	0,00337	297,132	0,00021	21,3994
120	0,18112	1,51746	1,50987	2167,37623	0,00337	297,132	0,00021	42,7988
180	0,18112	1,51746	1,50987	2167,37623	0,00337	297,132	0,00021	64,1982
240	0,18112	1,51746	1,50987	2167,37623	0,00337	297,132	0,00021	85,5977
300	0,18112	1,51746	1,50987	2167,37623	0,00337	297,132	0,00021	106,997

$$\log(p_i^0) = aT^{-1} + b \log T + cT + d$$

$$D_{Si(g)} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda_{Si} = \frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{k_B^3}{\pi^3 m_{Si}} \right)} \cdot \frac{T^{3/2}}{p \sigma_{Si}^2}$$

$$\frac{1}{k_{Si}} = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi M_{Si}}{RT}} - \frac{\delta}{D_{Si(g)}} \cdot \frac{x_{Si}^S}{\ln(1-x_{Si}^S)}$$

$$j_{Si} = A \frac{k_{Si}}{RT} p_{Si}^e$$

$$J_{Si} = j_{Si}(t - t_0) M_{Si} = A M_{Si} \frac{k_{Si}}{RT} p_{Si}^e (t - t_0)$$

Modelo refino de silicio a vácuo									
Evaporação de P									
V _{Si}	1		M _{Si}	0,02809	kg/mol		fp	1,00041	
X _{Si}	0,995		M _P	0,03097	kg/mol		V _{Si}	0,0002	m³
p camara	0,06	Pa	α	1			massa Si	0,5	kg
R _P	1,06E-10	m	δ	0,5	m		J ₀	85	A
σ _{Si}	2,3522E-10	m	N _e	6E+23	mol-1		σ	1,23E+06	S/m
m _{Si}	4,6637E-26	kg	D cadinho	98	mm		f	7000	Hz
m _P	5,1433E-26	kg	A cadinho	0,00754	m²		μ ₀	1,26E-06	H/m
k ₀	1,3807E-23	m².kg/s².K	v	1,98E-01	m/s				
C _{0, nístoro}	0,0033	%	p _{Si}	2500	kg/m³			R=kb*Na	
P miki									
Tempo fixo		tempo		30	min				
T	log η	η	DP(l)	kp, st2	1/kp2	ΔG3	Pp*	kp, st3	1/kp3
[°C]		[10 ⁻³ Pa.s]	[m2/s]	[m/s]			[Pa]	[m/s]	
1650	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	4,59E-04	2,18E+03	188931	0,74795	1,66E-05	6,02E+04
1750	-0,3221557	0,47626	4,5145E-08	4,82E-04	2,07E+03	178631	2,47452	5,36E-05	1,87E+04
Temperatura fixa		T		1650	°C				
t	log η	η	DP(l)	kp, st2		ΔG3	Pp*	kp, st3	
[min]		[10 ⁻³ Pa.s]	[m2/s]	[m/s]			[Pa]	[m/s]	
0	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	6,49E-04		188931	0,74795	1,6619E-05	
90	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	6,49E-04		188931	0,74795	1,6619E-05	
180	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	6,49E-04		188931	0,74795	1,6619E-05	
P2 miki									
Tempo fixo		tempo		30	min				
T	log η	η	DP(l)	kp, st2	1/kp2	ΔG3	Pp*	kp, st3	1/kp3
[°C]		[10 ⁻³ Pa.s]	[m2/s]	[m/s]			[Pa]	[m/s]	
1650	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	4,59E-04	2,18E+03	55541,8	97,3652	3,06E-03	3,27E+02
1750	-0,3221557	0,47626	4,5145E-08	4,82E-04	2,07E+03	51201,8	229,97	7,05E-03	1,42E+02
Temperatura fixa		T		1650	°C				
t	log η	η	DP(l)	kp, st2		ΔG3	Pp*	kp, st3	
[min]		[10 ⁻³ Pa.s]	[m2/s]	[m/s]			[Pa]	[m/s]	
0	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	4,59E-04		55541,8	97,3652	0,00306082	
90	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	4,59E-04		55541,8	97,3652	0,00306082	
180	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	4,59E-04		55541,8	97,3652	0,00306082	

$$\log \eta = -0,727 + \frac{819}{T}$$

$$D_{P(l)} = \frac{k_B T}{4\pi\eta R_P} \sqrt{\left(\frac{1}{2} + \frac{m_P}{2m_{Si}}\right)}$$

$$k_L = \sqrt{\frac{8D_{P(l)}v}{\pi r}}$$

$$\Delta G_3^0 = 387000 - 102,8T$$

$$k_E = \frac{100\alpha \cdot p_P^* \cdot f_P}{\rho_{Si}} \sqrt{\frac{M_P}{2\pi RT}}$$

$$p_P^* = \frac{p_P^e}{f_P \cdot \%P} = p_{atm} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_2^0}{RT}\right)$$

P miki										
Tempo fixo										
T	DP(g)	Dsi(g)	ξP	kp, st4	kp', st4		1/kp	kp	%Pf	Pf
[°C]	[m2/s]	[m2/s]			[m/s]			[m/s]	[%]	[ppm]
1650	780,569	722,459	-4,9038806	7,71E+03	4,47E-04		6,46E+04	1,5E-05	0,00115353	11,5353219
1750	842,24	779,539	-4,9038806	8,32E+03	1,52E-03		2,14E+04	4,7E-05	0,00013803	1,38031587
Temperatura fixa										
t	DP(g)	Dsi(g)	ξP	kp, st4	kp', st4		1/kp	kp	%Pf	Pf
[min]	[m2/s]	[m2/s]			[m/s]			[m/s]	[%]	[ppm]
0	780,569	722,459	-4,9038806	7712,84	4,47E-04		63948,4	1,6E-05	0,0033	33
90	780,569	722,459	-4,9038806	7712,84	4,47E-04		63948,4	1,6E-05	0,00013658	1,36581569
180	780,569	722,459	-4,9038806	7712,84	4,47E-04		63948,4	1,6E-05	5,6529E-06	0,05652886
P2 miki										
Tempo fixo										
T	DP(g)	Dsi(g)	ξP	kp, st4	kp', st4		1/kp	kp	%Pf	Pf
[°C]	[m2/s]	[m2/s]			[m/s]			[m/s]	[%]	[ppm]
1650	313,642	722,459	-12,204396	7,66E+03	1,16E-01		2,51E+03	0,0004	6,2193E-15	6,2193E-11
1750	338,423	779,539	-12,204396	8,26E+03	2,80E-01		2,22E+03	0,00045	1,7116E-16	1,7116E-12
Temperatura fixa										
t	DP(g)	Dsi(g)	ξP	kp, st4	kp', st4		1/kp	kp	%Pf	Pf
[min]	[m2/s]	[m2/s]			[m/s]			[m/s]	[%]	[ppm]
0	313,642	722,459	-12,204396	7655,67	0,11561542		2514,54	0,0004	0,0033	33
90	313,642	722,459	-12,204396	7655,67	0,11561542		2514,54	0,0004	2,2068E-38	2,2068E-34
180	313,642	722,459	-12,204396	7655,67	0,11561542		2514,54	0,0004	1,4757E-73	1,4757E-69

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_P \cdot \frac{A}{V} \cdot t$$

$$\frac{1}{k_P} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_E} + \frac{1}{k_{G'}}$$

$$k_{G'} = \frac{100 p_P^* f_P M_P}{RT \rho_{Si}} k_G$$

$$k_G = \frac{D_{P(g)}}{\delta} \cdot \frac{\xi_P}{e^{\xi_P} - 1}$$

$$\xi_P = \frac{D_{Si(g)}}{D_{P(g)}} \cdot \ln(1 - x_{Si}^S)$$

$$D_{Si(g)} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda_{Si} = \frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{k_B^3}{\pi^3 m_{Si}} \right)} \cdot \frac{T^{3/2}}{p \sigma_{Si}^2}$$

$$D_{P(g)} = \frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{k_B^3}{\pi^3} \right)} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{2m_P} + \frac{1}{2m_{Si}} \right)} \cdot \left[\frac{T^{3/2}}{p \left(\frac{\sigma_P + \sigma_{Si}}{2} \right)^2} \right]$$

P zaitsev									
Tempo fixo		tempo			30	min			
T	log η	η	DP(I)	kp, st2	1/kp2	$\Delta G3$	Pp*	kp, st3	1/kp3
[°C]		[10 ⁻³ Pa.s]	[m2/s]	[m/s]			[Pa]	[m/s]	
1650	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	4,59E-04	2,18E+03	176622	1,61513	3,59E-05	2,79E+04
1750	-0,3221557	0,47626	4,5145E-08	4,82E-04	2,07E+03	167736	4,72925	1,02E-04	9,76E+03
Temperatura fixa									
T		T			1650	°C			
t	log η	η	DP(I)	kp, st2		$\Delta G3$	Pp*	kp, st3	
[min]		[10 ⁻³ Pa.s]	[m2/s]	[m/s]			[Pa]	[m/s]	
0	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	6,49E-04		176622	1,61513	3,5888E-05	
90	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	6,49E-04		176622	1,61513	3,5888E-05	
180	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	6,49E-04		176622	1,61513	3,5888E-05	
P2 zaitsev									
Tempo fixo		tempo			30	min			
T	log η	η	DP(I)	kp, st2	1/kp2	$\Delta G3$	Pp*	kp, st3	1/kp3
[°C]		[10 ⁻³ Pa.s]	[m2/s]	[m/s]			[Pa]	[m/s]	
1650	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	4,59E-04	2,18E+03	42848,4	476,401	1,50E-02	6,68E+01
1750	-0,3221557	0,47626	4,5145E-08	4,82E-04	2,07E+03	39902,4	881,388	2,70E-02	3,70E+01
Temperatura fixa									
T		T			1650	°C			
t	log η	η	DP(I)	kp, st2		$\Delta G3$	Pp*	kp, st3	
[min]		[10 ⁻³ Pa.s]	[m2/s]	[m/s]			[Pa]	[m/s]	
0	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	4,59E-04		42848,4	476,401	0,01497637	
90	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	4,59E-04		42848,4	476,401	0,01497637	
180	-0,301103	0,499916	4,0883E-08	4,59E-04		42848,4	476,401	0,01497637	

P zaitsev										
Tempo fixo										
T	DP(g)	Dsi(g)	ξP	kp, st4	kp', st4	1/kp	kp		%Pf	Pf
[°C]	[m2/s]	[m2/s]			[m/s]		[m/s]		[%]	[ppm]
1650	780,569	722,459	-4,9038806	7,71E+03	9,66E-04	3,11E+04	3,2E-05		0,00037143	3,71434202
1750	842,24	779,539	-4,9038806	8,32E+03	2,90E-03	1,22E+04	8,2E-05		1,2525E-05	0,12524594
Temperatura fixa										
t	DP(g)	Dsi(g)	ξP	kp, st4	kp', st4	1/kp	kp		%Pf	Pf
[min]	[m2/s]	[m2/s]			[m/s]		[m/s]		[%]	[ppm]
0	780,569	722,459	-4,9038806	7712,84	0,0009657	30441	3,3E-05		0,0033	33
90	780,569	722,459	-4,9038806	7712,84	0,0009657	30441	3,3E-05		4,1015E-06	0,0410151
180	780,569	722,459	-4,9038806	7712,84	0,0009657	30441	3,3E-05		5,0977E-09	5,0977E-05
P2 zaitsev										
Tempo fixo										
T	DP(g)	Dsi(g)	ξP	kp, st4	kp', st4	1/kp	kp		%Pf	Pf
[°C]	[m2/s]	[m2/s]			[m/s]		[m/s]		[%]	[ppm]
1650	313,642	722,459	-12,204396	7,66E+03	5,66E-01	2,25E+03	0,00044		2,5232E-16	2,5232E-12
1750	338,423	779,539	-12,204396	8,26E+03	1,07E+00	2,11E+03	0,00047		3,607E-17	3,607E-13
Temperatura fixa										
t	DP(g)	Dsi(g)	ξP	kp, st4	kp', st4	1/kp	kp		%Pf	Pf
[min]	[m2/s]	[m2/s]			[m/s]		[m/s]		[%]	[ppm]
0	313,642	722,459	-12,204396	7655,67	0,56569799	2247,72	0,00044		0,0033	33
90	313,642	722,459	-12,204396	7655,67	0,56569799	2247,72	0,00044		1,4732E-42	1,4732E-38
180	313,642	722,459	-12,204396	7655,67	0,56569799	2247,72	0,00044		6,5771E-82	6,5771E-78