MOYSÉS LEITE DE LIMA

REFINO DE SILÍCIO METALÚRGICO POR SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL TRANSIENTE

> SÃO PAULO 2013

MOYSÉS LEITE DE LIMA

REFINO DE SILÍCIO METALÚRGICO POR SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL TRANSIENTE

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

SÃO PAULO 2013

MOYSÉS LEITE DE LIMA

REFINO DE SILÍCIO METALÚRGICO POR SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL TRANSIENTE

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. Dr. Marcelo de Aquino Martorano

SÃO PAULO 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Lima, Moysés Leite de Refino de silício metalúrgico por solidificação direcional transiente / M.L. de Lima. -- São Paulo, 2013. 94 p.

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

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

Agradecimentos

Agradeço a minha família pelo apoio incondicional desde a decisão de iniciar esse trabalho e por todo tempo que não estivemos juntos durante sua realização.

Ao Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano pela dedicação na minha orientação e na realização desse trabalho.

Aos amigos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT pelo ambiente propício para realização de trabalhos como este.

Aos técnicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT pela colaboração nos experimentos, em especial à Wagner Laurindo pelo empenho e observação da qualidade do trabalho realizado.

Resumo

Novas rotas para obtenção de silício grau solar a partir de silício grau metalúrgico estão em desenvolvimento e a solidificação direcional é uma etapa presente em todos os processos propostos. O refino de silício por solidificação direcional baseia-se no fenômeno de macrossegregação das impurezas. Experimentos de solidificação direcional transiente foram realizados em condições estáticas utilizando um equipamento projetado no âmbito desse trabalho. A partir de um experimento de referência, foram avaliadas as influências da alteração do material da base do cadinho, altura do lingote e condição de resfriamento do forno. Para estudo das condições de solidificação e dos mecanismos envolvidos no fenômeno de macrossegregação de solutos foi proposto e implementado um modelo matemático. Esse modelo considera as equações gerais de transporte no caso unidirecional e o transporte de espécies químicas por difusão macroscópica e convecção. A convecção foi tratada a luz da teoria da camada estagnada a frente da interface sólido-líquido. Variáveis como velocidade da interface sólido-líquido, gradiente de temperatura, perfis de concentração de soluto e de fração de sólido foram obtidos com o modelo matemático utilizando as temperaturas medidas no silício durante os experimentos de solidificação como condições de contorno do modelo. Os resultados experimentais mostraram que sob algumas condições foram obtidos lingotes com macroestrutura típica de solidificação unidirecional e, além disso, as microestruturas mostraram evidências de macrossegregação de solutos. Os resultados do modelo matemático mostraram que a solidificação ocorreu em diferentes condições de velocidade da interface sólido-líquido e gradiente de temperatura nos experimentos. Os resultados obtidos com a utilização do modelo matemático mostraram que a convecção teve papel fundamental no fenômeno de macrossegregação de solutos.

Palavras-chave: Solidificação direcional. Solidificação transiente. Silício. Refino de silício.

Abstract

New process routes are under development to obtain solar grade silicon from metallurgical grade one, and the directional solidification is an essential step in all proposed process routes. The silicon refining by directional solidification is based on the impurities macrosegregation phenomena. Transient solidification experiments were conducted under a static condition in a furnace projected for this work. From a reference experiment it was analyzed the effects of the changing the material of the crucible base, the ingot height and the cooling condition of the furnace. A mathematical model was proposed and implemented in order to study the solidification conditions and the main mechanisms regarding the macrosegregation phenomena. The mathematical model considers the conservation equations in one direction and the transport of chemical species occurs by diffusion and convection. The convection was treated using the diffusion layer theory. The velocity of solidliquid interface, temperature gradient and profiles of solute concentration and solid fraction were obtained using the temperatures on silicon during the solidification experiments as boundaries conditions of the model. The experimental results showed that under some conditions it was obtained ingots with typical unidirectional macrostructure and, besides, showed in the microstructure evidences of macrosegregation. The mathematical model results showed that the solidification took place under different conditions of solid-liquid interface velocities and temperature gradient in the experiments. The results from the mathematical model showed that convection plays an essential role in the macrosegregation phenomena.

Keywords: Directional solidification. Transient solidification. Silicon. Silicon refining.

Lista de figuras

FIGURA 1 – ESQUEMA DE UM DIAGRAMA DE FASE BINÁRIO COM INDICAÇÕES DAS LINHAS SOLIDUS,
LIQUIDUS, INTERVALO DE SOLIDIFICAÇÃO E COMPOSIÇÕES EM DIFERENTES PONTOS5
FIGURA 2 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO NO LÍQUIDO (A) E FINAL DA SOLIDIFICAÇÃO SEM
HOMOGENEIZAÇÃO COMPLETA DE SOLUTO DO LÍQUIDO (FLEMINGS, 1974)9
FIGURA 3 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE EFETIVO DE REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO EM FUNÇÃO DA
VELOCIDADE DE SOLIDIFICAÇÃO (A) E DO GRADIENTE DE TEMPERATURA NO LÍQUIDO (B)
(FLEMINGS, 1974)
FIGURA 4 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE FERRO PARA DIFERENTES VELOCIDADES DE
SOLIDIFICAÇÃO. QL É O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE QUÍMICA E C_{\scriptscriptstyleF} É
CONCENTRAÇÃO MÁXIMA PARA SILÍCIO GRAU SOLAR. (MARTORANO, ET AL., 2011) 15
Figura 5 – Volume de controle com estruturas colunares (a) e equiaxiais (b) (NI &
BECKERMANN, 1991)17
FIGURA 6 – PAINEL DE COMANDO DO FORNO
FIGURA 7 – ESQUEMA GERAL DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA CÂMARA DE AQUECIMENTO DO FORNO
COM O CADINHO E A BASE MÓVEL REFRIGERADA A ÁGUA EM CONTATO COM O FUNDO DO CADINHO.
FIGURA 8 – ENTRADA DE ARGÔNIO E ENTRADAS PARA TERMOPARES AUXILIARES NO TOPO DA
CÂMARA DE AQUECIMENTO24
FIGURA 9 – ROTÂMETROS PARA CONTROLE DE VAZÃO DE ÁGUA NA COQUILHA DE COBRE
(INFERIOR) E VAZÃO DE ARGÔNIO (SUPERIOR)
FIGURA 10 – ESQUEMA DE MONTAGEM DE TERMOPARES AUXILIARES PARA MEDIDAS DE
TEMPERATURA NO SILÍCIO DURANTE OS EXPERIMENTOS
FIGURA 11 – PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA DURANTE A ETAPA DE AQUECIMENTO 26
FIGURA 12 – ESQUEMA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL
FIGURA 13 – (A) VISTA DO TOPO DO LINGOTE OBTIDO NO EXPERIMENTO; (B) - ESQUEMA DE CORTE
DO LINGOTE PARA REALIZAÇÃO DA MACROGRAFIA

FIGURA 14 – ESQUEMA DO MODELO FÍSICO COM A CAMADA DE ESTAGNADA	.30
FIGURA 15 – ESQUEMA DE MALHA DE PONTOS PARA METODOLOGIA DE VOLUMES FINITOS	
(PATANKAR, 1980)	.35
FIGURA 16 – EVOLUÇÃO TÍPICA DAS TEMPERATURAS NOS CONJUNTOS DE RESISTÊNCIAS I	DURANTE
O RESFRIAMENTO NOS EXPERIMENTOS GA-100, G-100 E GA-130.	.37
FIGURA 17 – TEMPERATURA NOS CONJUNTOS LATERAIS DURANTE O EXPERIMENTO GA-10	00_D.
	.38
FIGURA 18 – CURVAS DE TEMPERATURAS NO SILÍCIO DURANTE O RESFRIAMENTO NOS	
EXPERIMENTOS GA-100 E G-100.	.39
FIGURA 19 – CURVAS DE TEMPERATURAS NO SILÍCIO DURANTE O RESFRIAMENTO NOS	
EXPERIMENTOS GA-100 E GA-130	. 40
FIGURA 20 – CURVAS DE TEMPERATURAS NO SILÍCIO DURANTE O RESFRIAMENTO DO LING	OTE GA-
100_D	. 41
FIGURA 21 – MACROGRAFIAS DAS SEÇÕES CENTRAIS DOS LINGOTES OBTIDOS NOS	
EXPERIMENTOS INDICADOS SOBRE AS MACROESTRUTURAS	.43
FIGURA 22 – MICROGRAFIAS REPRESENTATIVAS DAS DIFERENTES REGIÕES DA MACROES	TRUTURA
DO LINGOTE GA-100. AS POSIÇÕES DESTAS REGIÕES EM RELAÇÃO À BASE DO LINGOTE E	STÃO
INDICADAS AO LADO DIREITO DA MICROESTRUTURA	.45
FIGURA 23 – MICROGRAFIAS REPRESENTATIVAS DAS DIFERENTES REGIÕES DA MACROES	TRUTURA
DO LINGOTE G-100. AS POSIÇÕES DESTAS REGIÕES EM RELAÇÃO À BASE DO LINGOTE ES	TÃO
INDICADAS AO LADO DIREITO DA MICROESTRUTURA	.46
FIGURA 24 – MICROGRAFIAS REPRESENTATIVAS DAS DIFERENTES REGIÕES DA MACROES	TRUTURA
DO LINGOTE GA-130. AS POSIÇÕES DESTAS REGIÕES EM RELAÇÃO À BASE DO LINGOTE E	STÃO
INDICADAS AO LADO DIREITO DA MICROESTRUTURA	.47
FIGURA 25 – MICROGRAFIAS REPRESENTATIVAS DAS DIFERENTES REGIÕES DA MACROES	TRUTURA
DO LINGOTE GA-100_D. AS POSIÇÕES DESTAS REGIÕES EM RELAÇÃO À BASE DO LINGOTI	E ESTÃO
INDICADAS AO LADO DIREITO DA MICROESTRUTURA	.48

FIGURA 26 – RESULTADOS DE SOLUÇÕES ANALÍTICA E NUMÉRICA DE CONDUÇÃO PARA MALHAS DE
20, 50 E 100 VOLUMES E PASSO DE TEMPO DE 1 S50
FIGURA 27 – RESULTADOS DE SOLUÇÕES ANALÍTICA E NUMÉRICA DE SOLIDIFICAÇÃO PARA UMA
MALHA DE 200 VOLUMES E PASSO DE TEMPO DE 0,025 S. PARA CADA CURVA HÁ A INDICAÇÃO DA
POSIÇÃO NO LINGOTE EM RELAÇÃO À BASE (H)53
FIGURA 28 – CONCENTRAÇÃO RELATIVA DE SOLUTO NO SÓLIDO DURANTE O TRANSIENTE INICIAL.
FIGURA 29 – PERFIL DE FRAÇÃO DE LÍQUIDO E TEMPERATURA NO INSTANTE 600 S (PB-10%SN).
FIGURA 30 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO (SN) NO LÍQUIDO NO INSTANTE 600 S (PB-
10%SN)57
FIGURA 31 – FRAÇÃO DE SÓLIDO NA ZONA PASTOSA59
FIGURA 32 – CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO NA ZONA PASTOSA E REGIÃO COM SOMENTE LÍQUIDO.
FIGURA 33 – COMPARAÇÃO DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO RELATIVA DE SOLUTO NO SÓLIDO
CALCULADA PELO MODELO DE FAVIER (FAVIER, 1981) E PELO PRESENTE MODELO PARA
DIFERENTES VALORES DO PARÂMETRO CONVECTIVO-DIFUSIVO, Δ 61
FIGURA 34 – DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA SI-FE NA REGIÃO RICA EM SILÍCIO (TANG &
TANGSTAD, 2012)
FIGURA 35 – RESULTADOS DE TEMPO (A, D, G), VELOCIDADE DA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO (B, E,
H) E GRADIENTE DE TEMPERATURA NA INTERFACE (C, F, I) OBTIDOS COM O PRESENTE MODELO
PARA OS EXPERIMENTOS GA-100, G-100 E GA-13066
FIGURA 36 – TEMPERATURA (A, C, E), FRAÇÃO DE SÓLIDO (B, D, F) EM FUNÇÃO DO TEMPO OBTIDOS
COM O PRESENTE MODELO PARA OS EXPERIMENTOS GA-100, G-100 E GA-130 EM TRÊS
DIFERENTES POSIÇÕES NOS LINGOTES
FIGURA 37 – TEMPERATURA (A, D, G), FRAÇÃO DE SÓLIDO (B, E, H) E CONCENTRAÇÃO MÉDIA (C, F,
I) OBTIDOS COM O PRESENTE MODELO PARA OS EXPERIMENTOS GA-100, G-100 E GA-130 EM
TRÊS DIFERENTES INSTANTES DE TEMPO71

FIGURA 38 – TAXA DE RESFRIAMENTO (G [*] V) PARA OS EXPERIMENTOS GA-100, G-100 E GA	\-1 30
EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO NOS LINGOTES73	3
FIGURA 39 – VELOCIDADE DA INTERFACE PARA OS EXPERIMENTOS GA-100, G-100 E GA-13	30 ЕМ
FUNÇÃO DA POSIÇÃO DO LINGOTE	4
FIGURA 40 – GRADIENTE DE TEMPERATURA PARA OS EXPERIMENTOS GA-100, G-100 E GA	-130
EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DO LINGOTE	6
FIGURA 41 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO PARA O EXPERIMENTO GA-130 COM DIFERENTES	
ESPESSURAS DE CAMADA ESTAGNADA DE DIFUSÃO7	7
FIGURA 42 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE FE PARA O EXPERIMENTO GA-100, DE SCHEIL	E
SCHEIL MODIFICADO	8
FIGURA 43 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO PARA O EXPERIMENTO GA-100 E PARA O CASO DE	E
SCHEIL MODIFICADO COM PARÂMETRO DELTA IGUAL A 1	9
FIGURA 44 – GRADIENTE / VELOCIDADE (G/V) PARA OS EXPERIMENTOS GA-100, G-100 E G	GA-130
EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DO LINGOTE8	1
FIGURA 45 – GRADIENTE / VELOCIDADE (G/V) OBTIDA NO EXPERIMENTO E CALCULADA A PAR	RTIR
DO CRITÉRIO DO SUPER-RESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL E PERFIL DE CONCENTRAÇÃO MÉI	DIA DE
FERRO PARA O EXPERIMENTO GA-10082	2
FIGURA 46 – PERFIS DE FRAÇÃO DE SÓLIDO E CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE FERRO PARA O	
EXPERIMENTO GA-100	3
FIGURA 47 – GRADIENTE / VELOCIDADE (G/V) OBTIDA NO EXPERIMENTO E CALCULADA A PAR	RTIR
DO CRITÉRIO DO SUPER-RESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL E PERFIL DE CONCENTRAÇÃO MÉI	DIA DE
FERRO PARA O EXPERIMENTO G-10084	4
FIGURA 48 – GRADIENTE / VELOCIDADE (G/V) OBTIDA NO EXPERIMENTO E CALCULADA A PAR	RTIR
DO CRITÉRIO DO SUPER-RESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL E PERFIL DE CONCENTRAÇÃO MÉI	DIA DE
FERRO PARA O EXPERIMENTO GA-1308	5
FIGURA 49 – EVOLUÇÃO DE TEMPERATURAS NO SILÍCIO E DOS TERMOPARES DE MONITORAN	/IENTO
DA LATERAL DA CÂMARA DO FORNO DURANTE O EXPERIMENTO GA-1008	7

Lista de tabelas

TABELA 1 – CONCENTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS METÁLICOS PRESENTES NO SILÍCIO		
GRAU METALÚRGICO UTILIZADO COMO MATÉRIA PRIMA	29	
TABELA 2 – PROPRIEDADES UTILIZADAS NA VALIDAÇÃO DA CONDUÇÃO DE CALOR. (*)		
PROPRIEDADES DO SILÍCIO NO ESTADO SÓLIDO RECOMENDADAS POR MILLS E COURTNE	Y (MILLS	
& COURTNEY, 2000)	50	
TABELA 3 – PROPRIEDADES UTILIZADAS NA VALIDAÇÃO DA SOLIDIFICAÇÃO. (*) PROPRIED	ADES DO	
SILÍCIO NO ESTADO LÍQUIDO RECOMENDADAS POR MILLS E COURTNEY (MILLS & COUR	TNEY,	
2000)	52	
TABELA 4 – CONDIÇÕES DE SOLIDIFICAÇÃO UTILIZADAS PARA AFERIÇÃO DO TRANSIENTE	INICIAL.	
	54	
TABELA 5 – PROPRIEDADES DA LIGA PB – 10%SN	55	
TABELA 6 – CONDIÇÕES DE SOLIDIFICAÇÃO UTILIZADAS NOS MODELOS (PB-10%SN). SEI	NDO T	
(X,0) A TEMPERATURA INICIAL PARA TODOS OS PONTOS DA AMOSTRA; T (0,0) A TEMPERA	TURA	
INICIAL NA BASE DA AMOSTRA; R A TAXA DE RESFRIAMENTO DA AMOSTRA; G O GRADIENT	E	
TÉRMICO; L O COMPRIMENTO TOTAL DA AMOSTRA.	56	
TABELA 7 – CONDIÇÕES DE SOLIDIFICAÇÃO CONSIDERANDO O EFEITO DE DIFUSÃO		
MACROSCÓPICA	59	
TABELA 8 – CONDIÇÕES DE SOLIDIFICAÇÃO UTILIZADAS PARA COMPARAÇÃO DO PRESENT	ГЕ	
MODELO COM O PROPOSTO POR FAVIER (FAVIER, 1981)	61	
TABELA 9 – PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DO SILÍCIO (MILLS & COURTNEY, 2000)	62	
TABELA 10 – PROPRIEDADES DO SISTEMA BINÁRIO SI-FE (MARTORANO, ET AL., 2010)	. 63	
TABELA 11 – CONDIÇÕES UTILIZADAS NO MODELO PARA OBTER RESULTADOS COM A CAN	IADA	
ESTAGNADA	64	
TABELA 12 – PROPRIEDADE TERMOFÍSICAS DA GRAFITE-ARGILA E GRAFITE DE ALTA DENS	SIDADE.	
	75	

Sumário

1	Introdução	1
2	2 Objetivos	3
3	Revisão de literatura	4
	3.1 Redistribuição de soluto na solidificação direcional	4
	3.1.1 Introdução	4
	3.1.2 Redistribuição com interface sólido-líquido plana	5
	3.1.3 Redistribuição com interface celular	. 12
	3.2 Macrossegregação na solidificação de silício	. 14
	3.3 Modelagem matemática da solidificação	. 16
	3.3.1 Introdução	. 16
	3.3.2 Método de média volumétrica	. 18
4	Metodologia e materiais	21
	4.1 Experimentos de solidificação direcional	. 21
	4.1.1 Forno de solidificação	. 21
	4.1.2 Procedimento experimental	. 24
	4.1.3 Planejamento experimental	. 26
	4.2 Análises dos experimentos	. 28
	4.2.1 Macrografias	. 28
	4.2.2 Micrografias	. 28
	4.3 Matéria-prima: silício metalúrgico	. 29
	4.4 Modelo matemático	. 29
5	Resultados	. 37
	5.1 Experimentos	. 37
	5.1.1 Evolução da temperatura no forno	. 37
	5.1.2 Curvas de resfriamento no interior do silício	. 38
	5.1.3 Macrografias	41
	5.1.4 Micrografias	44

ł	5.2 Modelagem matemática	. 48
	5.2.1 Condução de Calor	. 49
	5.2.2 Transiente inicial de composição - Interface plana	. 53
	5.2.3 Difusão macroscópica no interior da zona pastosa	. 54
	5.2.4 Transporte de soluto por convecção - Camada estagnada	. 60
	5.2.5 Modelagem matemática dos experimentos	. 62
6 I	Discussão	. 72
(6.1 Macroestrutura e macrossegregação	. 72
(6.2 Efeito das variáveis experimentais	. 74
(6.3 Previsão da macrossegregação pelo modelo matemático	. 76
(6.4 Estabilidade da interface sólido-líquido	. 79
(6.5 Origem da convecção natural	. 85
7 (Conclusões	. 89
8 E	Bibliografia	. 91

1 Introdução

O silício pode ser classificado de quatro maneiras diferentes com relação ao seu teor de impurezas: silício grau metalúrgico (SGM), silício grau químico, silício grau solar (SGS) e silício grau eletrônico (SGE). O silício grau metalúrgico é produzido via redução carbotérmica, na qual o quartzo (SiO₂) é reduzido com carvão (fonte de carbono) a Si metálico segundo a reação abaixo (GOETZBERGER, et al., 1994).

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$

1

O SIGM produzido por esse processo de redução carbotérmica tem pureza de aproximadamente 98%. O SGE é tradicionalmente produzido pelo refino do silício metalúrgico utilizando o processo desenvolvido pela Siemens, sendo que ao final este tem teor total de impurezas da ordem de 10⁻¹⁰% (GOETZBERGER, et al., 1994). O SGS tem sido tradicionalmente produzido a partir de rejeitos de silício da indústria eletrônica. Entretanto, com a crescente demanda por células solares e também da indústria eletrônica, a matéria-prima para o SGS tornou-se mais escassa, o que impulsionou estudos para o desenvolvimento de um processo de produção específico para sua obtenção a partir de SIGM. Os processos propostos até o momento são constituídos por diversas etapas, sendo que invariavelmente a solidificação direcional controlada é uma delas (WODITSCH & KOCH, 2002).

A solidificação direcional de materiais têm diversos usos tecnológicos e na pesquisa científica. Entre os usos tecnológicos da solidificação direcional controlada é possível citar processos como o crescimento de monocristais (Czochralski e Bridgman), o refino de materiais (refino zonal) ou a obtenção de materiais com uniformidade de composição (nivelamento zonal) (FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2001).

A solidificação direcional com objetivo de refino foi utilizada pela primeira vez por Pfann em 1952 (fusão zonal) no refino de silício e germânio para obtenção de semicondutores de elevada pureza (GARCIA, 2001). Todos os processos desenvolvidos em seguida que utilizam a solidificação direcional para refino de materiais fazem uso do mesmo efeito observado por Pfann: a macrossegregação de solutos.

Habitualmente, nesses processos a solidificação ocorre com velocidade constante de avanço da interface sólido-líquido. Em geral, as velocidades de solidificação nos processos citados acima são consideradas como sendo iguais às velocidades de movimentação de componentes dos equipamentos e, portanto, controladas de forma precisa e determinada.

O estudo de solidificação direcional transiente pode ser feito com os mesmos equipamentos utilizados para solidificação com velocidade constante. Por exemplo, Sharp e Hellawell (SHARP & HELLAWELL, 1970) estudaram com um forno do tipo Bridgman a distribuição de soluto e a estabilidade da interface plana de forma estacionária e transiente. No caso transiente, a velocidade continuou sendo controlada e determinada pela movimentação de partes dos equipamentos, mas de forma que fosse variável durante o experimento. Por outro lado, a solidificação direcional transiente pode ser realizada com equipamentos completamente estáticos. Porém, nesse caso não é possível haver um controle direto da velocidade de solidificação, que torna-se um resultado das condições de extração de calor.

No estudo experimental da macrossegregação na solidificação direcional de silício foram utilizados diversos métodos como Czochralski (KURODA & SAITOH, 1979), Bridgman (MARTORANO, et al., 2010) ou HEM ("Heat Exchange Method") (KVANDE, et al., 2005). Porém, esses estudos consideraram a interface sólidolíquido plana ou não especificaram claramente a sua morfologia (MARTORANO, et al., 2010). Não foram encontrados na literatura trabalhos experimentais ou de modelagem matemática sobre a macrossegregação durante solidificação direcional de silício em condições transientes nos quais a formação de interface celular ou dendritica fosse também possível.

2 Objetivos

Esse trabalho tem por objetivo inicialmente estudar experimentalmente a macrossegregação de impurezas durante a solidificação transiente e direcional de lingotes de silício de grau metalúrgico e, a partir dos resultados experimentais, propor, implementar e validar um modelo matemático capaz de prever esta macrossegregação.

3 Revisão de literatura

3.1 Redistribuição de soluto na solidificação direcional

3.1.1 Introdução

A redistribuição de soluto durante a solidificação de ligas metálicas ocorre devido à rejeição de soluto na interface sólido-líquido e ao transporte deste soluto para o interior das fases líquida e sólida. Na redistribuição de soluto, mecanismos de transporte como difusão e convecção podem atuar tanto no sólido como no líquido. A redistribuição de soluto pode afetar decisivamente a estrutura do sólido formado tanto na escala micro como na macroscópica. A redistribuição de soluto durante a solidificação será apresentada considerando os efeitos na escala macroscópica.

Considerando uma liga binária, de acordo com o diagrama de equilíbrio esquemático mostrado na figura 1, a uma dada temperatura e composição global, sólido e líquido coexistem em equilíbrio sendo que suas composições diferem entre si, as quais seguem as linhas solidus e liquidus respectivamente. Dessa forma, entre o sólido e o líquido que estão em contato físico, pode existir uma diferença relativamente grande no teor do soluto. Essa diferença equaliza as atividades e os potenciais químicos entre as duas fases (GLICKSMAN, 2011), favorecendo o equilíbrio termodinâmico.

A razão entre a concentração de soluto no sólido e no líquido é denominada de coeficiente de partição de soluto (k) e, quando consideradas as condições de equilíbrio termodinâmico, esse coeficiente é representado por k₀.

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L}$$

2

Considerando que na maioria dos casos práticos a pressão é constante, o coeficiente de partição é uma função geralmente da temperatura e da composição. Assim, o coeficiente de redistribuição de soluto pode ser obtido diretamente do diagrama de fases e, em alguns casos, pode ser considerado constante.

O coeficiente de redistribuição terá valores menores que 1 (um) quando a solubilidade do soluto no líquido for maior que no sólido e apresentará valores

maiores que 1 (um) quando a solubilidade do soluto no líquido for menor que no sólido.



Figura 1 – Esquema de um diagrama de fase binário com indicações das linhas solidus, liquidus, intervalo de solidificação e composições em diferentes pontos.

Na figura 1 T_L e T_S são as temperaturas liquidus e solidus respectivamente; C_S, C_L e C₀ são as concentrações de solutos no sólido, no líquido e inicial respectivamente.

A distribuição final de soluto no sólido na escala macroscópica depende de diversos fatores, sendo que o coeficiente de redistribuição é um deles. As difusividades dos solutos no sólido e no líquido, a velocidade de solidificação, a presença ou não de convecção e a morfologia da interface sólido-liquido (plana, celular ou dendrítica) são outros fatores que influenciam na distribuição final de soluto na escala macroscópica (FLEMINGS, 1974)

3.1.2 Redistribuição com interface sólido-líquido plana

3.1.2.1 Redistribuição na solidificação no equilíbrio

Embora a condição de equilíbrio seja dificilmente atingida em situações práticas de solidificação, ela pode ser utilizada como ponto de partida para o desenvolvimento das ideias para outras situações. Para a condição de equilíbrio ser alcançada durante a solidificação, é necessário que ocorra a homogeneização de soluto tanto no líquido como no sólido. Essa homogeneização poderia ocorrer pelo mecanismo de difusão quando a velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido é extremamente baixa ou quando as difusividades de soluto nas fases são relativamente elevadas. Assim, nessa análise será considerada difusão completa de soluto tanto no sólido como no líquido (FLEMINGS, 1974).

A equação que estabelece o balanço de massa durante a solidificação é a seguinte:

$$C_S f_S + C_L f_L = C_0$$

3

sendo f_S e f_L as frações de sólido e líquido respectivamente e C_S e C_L as concentrações de soluto no sólido e no líquido respectivamente. Nesse caso, as frações de sólido e líquido são dadas pela regra da alavanca e as concentrações de soluto no sólido e no líquido seguem as linhas solidus e liquidus do diagrama de fases. Com as equações 2 e 3 é possível obter a seguinte relação para a composição do líquido durante a solidificação:

$$C_L = \frac{C_0}{1 - (1 - k_0)f_s}$$

4

3.1.2.2 Redistribuição na solidificação fora do equilíbrio

A partir da ideia apresentada acima é possível desenvolver outras análises para casos que se aproximam de condições práticas de solidificação, ou seja, que ocorrem fora do equilíbrio. Com relação à difusão de soluto nas fases, o primeiro caso a ser analisado é considerar que no sólido a difusão de soluto é inexistente. Essa condição aproxima-se muito de casos práticos, visto que a difusividade de soluto no sólido é ordens de grandeza menor que no líquido e, em tempos práticos de solidificação, não seria suficiente para homogeneização. Nessa análise será considerado ainda que haja a mistura completa de soluto no líquido.

Nesse caso, assim como no caso de equilíbrio, a primeira porção de sólido formado quando o líquido atingir T_L terá composição k_0C_0 . No decorrer da solidificação, a concentração no líquido torna-se cada vez mais elevada, mas distribuída de forma homogênea (composição uniforme). O balanço de massa de soluto nesse caso seria dado pela seguinte equação (FLEMINGS, 1974):

$$(C_L - C_S^*)df_S = (1 - f_S)dC_L$$

sendo C_{S}^{*} a concentração de soluto na interface na fase sólida, f_{s} a fração de sólido e C_{L} a concentração no líquido. Integrando a equação acima e substituindo o coeficiente de redistribuição no equilíbrio (k_{0}), é possível obter a seguinte equação para composição no sólido:

$$C_S^* = k_0 C_0 (1 - f_S)^{(k_0 - 1)}$$

A equação acima é denominada na literatura como equação de Scheil (FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2001) ou equação de Gulliver-Scheil (GLICKSMAN, 2011). Essa equação também considera um coeficiente de redistribuição constante e, portanto, as linhas liquidus e solidus são retas. Nessa análise a concentração de soluto no líquido aumentaria progressivamente até atingir a composição de uma reação invariante, como por exemplo, a composição eutética. Os casos de redistribuição de soluto apresentados acima, descritos pelas equações 5 e 6, representam duas situações limites de macrossegregação que podem auxiliar no entendimento das observações experimentais.

Garandet (GARANDET, 2007) no estudo de coeficientes de difusão de solutos no silício no estado líquido durante a cristalização pelo processo Czochralski, considerou que a difusividade de solutos no sólido é desprezível. Tal consideração foi justificada com dois argumentos: a diferença de concentração de soluto no sólido para diferentes posições da amostra é muito pequena; e a difusividade de soluto no silício sólido é cerca de duas ordens de grandeza menor que no líquido. No caso

5

estudado no presente trabalho, o principal soluto no silício metalúrgico é o ferro. No trabalho de Kipp et al. (KIPP, et al., 2004) foi mostrado que a concentração de ferro solubilizado na matriz de silício no estado sólido é muito pequena, sendo que um aumento da concentração de ferro no sistema levaria a formação da fase FeSi₂. Sendo assim, a partir desse ponto será considerado que não há difusão de soluto no sólido durante a solidificação.

Tiller et al. (TILLER, et al., 1953) analisaram situações nas quais o transporte de soluto no líquido ocorre somente por difusão (ausência de convecção), que não é suficiente para tornar o líquido homogêneo durante toda a solidificação. Nesse caso a solidificação inicia da mesma forma, ou seja, o primeiro sólido formado tem composição dada por k_0C_0 . Porém, o soluto rejeitado na interface sólido-líquido não é homogeneamente distribuído no líquido e, assim, forma-se um perfil de concentração de soluto. Neste caso, a concentração de soluto no líquido e no sólido junto à interface sólido-líquido aumenta progressivamente, até se atingir um estado-estacionário em sistemas suficientemente extensos. Nestas condições, a composição do sólido formado é igual à composição no interior do líquido, que é igual a composição inicial da liga (C₀) (FLEMINGS, 1974).

O sistema passa por um período transiente, chamado transiente inicial, até que o estado-estacionário seja atingido. Durante o transiente inicial, a concentração do sólido e do líquido aumenta progressivamente, iniciando em k_0C_0 para o sólido e C_0 no líquido. Para calcular o perfil de concentração no líquido nesse período, Tiller et al. (TILLER, et al., 1953) solucionaram a 2^a lei de Fick em regime transiente no interior do líquido, obtendo posteriormente o perfil de concentração inicial no sólido, dado por:

$$C_{S}^{*} = \frac{C_{0}}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{V}{2D_{L}}\right)x + (2k-1)\exp\left[-k(1-k)\frac{V}{D_{L}}x\right]\operatorname{erf}\left[\frac{(2k-1)\sqrt{\left(\frac{V}{2D_{L}}\right)x}}{2}\right] \right\}$$

sendo V a velocidade da interface sólido-líquido, D_L a difusividade do soluto no líquido e C_S^* a concentração de soluto no sólido na interface sólido-líquido.

Quando o estado estacionário é atingido, a concentração no sólido torna-se C₀ e mantém-se constante. Nestas condições, Tiller et al. (TILLER, et al., 1953)

obteve o perfil de concentração no líquido a partir da solução da 2^a lei de Fick, agora em regime estacionário obtendo:

$$C_L = C_0 \left(1 + \frac{1-k}{k} e^{\left(-\frac{V}{D_L}\right)x'} \right)$$

sendo C_{L} a concentração de soluto no líquido em função da posição a partir da interface sólido-líquido (x').

Utilizando este modelo, observa-se que um aumento da difusão de soluto no líquido e/ou uma diminuição da velocidade da interface sólido-líquido tendem a homogeneizar a composição deste líquido.

Quando o perfil de concentração formado no líquido a partir da interface sólido-líquido começa a sofrer o efeito do contorno do sistema, que pode ser simplesmente a parede do recipiente contendo o metal líquido, inicia-se o chamado transiente final. A figura 2 mostra o perfil de soluto completo, incluindo os três estágios mencionados.



Figura 2 – Perfis de concentração no líquido (a) e final da solidificação sem homogeneização completa de soluto do líquido (FLEMINGS, 1974).

8

3.1.2.3 Efeitos da convecção

A influência da convecção na distribuição de soluto no líquido durante a solidificação depende de dois fatores: intensidade da movimentação do líquido e da taxa de solidificação. ou seja, velocidade da interface sólido-líquido (TILLER, et al., 1953). No caso da convecção natural, a intensidade depende de diversos fatores, como as dimensões da amostra analisada, as diferenças de temperaturas no líquido, a dependência da densidade do líquido com a temperatura e composição e a direção de solidificação (horizontal ou vertical) (TILLER, et al., 1953). Elevadas taxas de solidificação diminuem o efeito da convecção na redistribuição de soluto. Portanto, a macrossegregação em processos com velocidades da interface sólido-líquido nenores sofre um maior efeito da convecção.

Burton et al. (BURTON, et al., 1953) abordaram o efeito da convecção no transporte de soluto no líquido durante a solidificação de interfaces planas e, consequentemente, no perfil final de macrossegregação de soluto. Estes autores (BURTON, et al., 1953) propuseram um modelo, chamado de modelo de camada estagnada, onde se assumiu que, próximo à interface sólido–líquido, existe uma camada de espessura δ no interior da qual o transporte de soluto ocorre apenas por difusão. No restante do líquido, a convecção foi assumida suficientemente elevada para manter homogênea a composição. Como resultado final do modelo de camada estagnada, a seguinte equação foi obtida para prever o perfil de concentração de soluto no líquido (BURTON, et al., 1953):

$$(C_L - C_{iS}) = (C_{iL} - C_{iS})e^{-\left(\frac{V\delta}{D_L}\right)}$$

sendo C_L a composição no líquido fora da camada de difusão; C_{iS} a composição na interface do lado do sólido; C_{iL} a composição na interface do lado do líquido; δ a espessura da camada estagnada; V a velocidade da interface; D_L a difusividade de soluto no líquido. O coeficiente de partição de soluto, definido de forma geral como a razão entre a composição na interface do lado do sólido (C_{iS}) e a composição na interface do lado do líquido (C_{iL}), ou seja, $k = C_{iS} / C_{iL}$, torna-se uma função da velocidade da interface no modelo de camada estagnada, como obtido abaixo:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 + k_0)e^{-\left(\frac{V\delta}{D_L}\right)}}$$
10

Flemings (FLEMINGS, 1974) mostrou algumas comparações entre coeficientes de redistribuição efetivos calculados segundo a equação 10 e obtidos experimentalmente. De acordo com Flemings (FLEMINGS, 1974), com velocidades de solidificação relativamente altas e gradientes de temperatura relativamente reduzidos no líquido, o coeficiente de redistribuição efetivo obtido experimentalmente é maior que o previsto pela equação 10. Esta discrepância foi causada pela formação de células ou dendritas na interface sólido-líquido. A figura 3 mostra um exemplo da variação do coeficiente de redistribuição efetivo em função da velocidade da interface e do gradiente de temperatura no líquido. É possível observar que o coeficiente de redistribuição efetivo varia de forma abrupta para baixos gradientes de temperaturas e elevadas velocidades de interface. Por outro lado, para o caso da interface plana, o aumento do gradiente praticamente não afeta o coeficiente efetivo, enquanto a diminuição da velocidade da interface diminui o coeficiente efetivo, que tende ao coeficiente de equilíbrio (k) (Figura 3).





Nos modelos acima foi assumido que a solidificação ocorre no estado estacionário. Para o caso de solidificação durante o transiente inicial, esta hipótese é violada. Favier (FAVIER, 1981) propôs então um modelo analítico no qual trata o efeito da convecção para o caso unidimensional durante o transiente inicial. Nesse trabalho também foi utilizado o conceito da camada estagnada de difusão à frente da

interface plana. Favier (FAVIER, 1981) considerou a velocidade de avanço da interface sólido-líquido como constante e obteve os perfis de soluto no sólido após o transiente inicial da solidificação. Não foi encontrado na literatura um modelo analítico para macrossegregação com efeito de convecção que considerasse, durante o transiente inicial, a situação de velocidade da interface sólido-líquido variável no tempo.

Além do efeito na redistribuição de soluto durante a solidificação com interface plana, encontram-se na literatura estudos sobre o efeito da convecção na estabilidade desta interface (HURLE, 1969) (CORIELL, et al., 1976) (TEWARI & CHOPRA, 1992). O trabalho de Tewari e Chopra (TEWARI & CHOPRA, 1992) mostrou experimentalmente que, na presença de convecção, a desestabilização da interface plana ocorre a velocidades maiores que as previstas pela teoria da estabilidade linear de Mullins e Sekerka (MULLINS & SEKERKA, 1964), ou seja, a convecção teria um efeito estabilizador da interface. Entretanto, Tewari e Chopra (TEWARI & CHOPRA, 1992) não explicitaram os motivos pelos quais a convecção tem este efeito estabilizador.

3.1.3 Redistribuição com interface celular

A redistribuição de soluto com interface celular pode tornar-se complexa devido: (a) ao caráter multidimensional dos mecanismos de transporte de soluto e avanço da interface solido – líquido; (b) ao efeito do raio de curvatura da ponta da célula e (c) à difusão de soluto no sólido na região sólido – líquido (FLEMINGS, 1974).

Uma série de trabalhos (SHARP & HELLAWELL, 1970; SHARP & HELLAWELL, 1970; SHARP & HELLAWELL, 1970) foram publicados sobre o estudo experimental da redistribuição de soluto com crescimento celular nos casos estacionário, transiente, com e sem convecção. Esses trabalhos mostraram experimentalmente que, de forma análoga ao que foi proposto para o caso de interface sólido–líquido plana, no líquido à frente da estrutura celular foi observado um perfil de concentração de soluto que tem seu máximo na ponta da célula e diminui progressivamente até a concentração no interior do líquido (SHARP & HELLAWELL, 1970). A partir disso, esses autores propuseram a seguinte equação para o coeficiente efetivo de redistribuição para interface celular com efeito de convecção:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{(k_s - k_0)e^{\left(-\frac{V\delta}{D_L}\right)} + k_0}$$

sendo $k_s = C_{is}/C_s$: C_{is} é a concentração de soluto no sólido na ponta da célula e C_S é a concentração na base da célula.

Flemings (FLEMINGS, 1974) apresentou um modelo para a redistribuição de soluto durante a solidificação unidirecional com a formação de células na interface sólido-líquido. O efeito mais importante considerado neste modelo, tornando-o diferente dos modelos descritos, é o transporte de soluto na zona pastosa por difusão na direção paralela à do fluxo de calor. Este mecanismo de transporte é chamado também de difusão macroscópica. No entanto, neste modelo não ocorre macrossegregação, pois foi assumido estado-estacionário, onde a composição média do sólido final é sempre constante e igual à composição média. Um efeito importante, causado pela difusão macroscópica é o acúmulo de soluto na ponta das células, também para o caso estacionário:

$$C_t = C_0 \left(1 + \frac{D_L G}{m_L V C_0} \right)$$

sendo C_t a concentração na ponta da célula; V a velocidade da interface; m_L a inclinação da linha liquidus; G o gradiente de temperatura no líquido na direção de crescimento; e D_L a difusividade de soluto no líquido. Para uma comparação entre a análise apresentada acima e os resultados experimentais no caso estacionário, Flemings (FLEMINGS, 1974) propõe um coeficiente de redistribuição efetivo (k_t) com a seguinte forma:

$$k_t = \frac{k_0 C_t}{C_0}$$

A concentração de soluto no sólido durante a solidificação também foi obtida através deste modelo a partir da equação abaixo (FLEMINGS, 1974):

11

13

12

$$C_{S} = k_{0}C_{0} \left\{ \frac{D_{L}G}{m_{L}VC_{0}(k_{0}-1)} + \left[1 - \left(\frac{D_{L}G}{m_{L}VC_{0}}\right) \cdot \left(\frac{k_{0}}{k_{0}-1}\right) \right] (1-f_{S})^{(k_{0}-1)} \right\}$$
14

Tewari et al. (TEWARI, et al., 1993) apresentaram resultados experimentais para macrossegregação formada durante a solidificação com interface celular de ligas Pb-Sn para velocidades constantes da interface sólido-líquido. Nesse trabalho é mostrado que a macrossegregação com interface celular é causada pela convecção na região do líquido fora da zona pastosa. O líquido movimenta-se devido à convecção natural induzida pelo acúmulo de soluto logo à frente das pontas das células.

3.2 Macrossegregação na solidificação de silício

O estudo experimental da macrossegregação na solidificação direcional de silício foi realizado por diversos métodos como Czochralski (KURODA & SAITOH, 1979), Bridgman (MARTORANO, et al., 2011). e HEM (KVANDE, et al., 2005). Entretanto, dados específicos sobre condições gerais de solidificação como velocidade da interface, morfologia da interface e gradiente de temperatura no líquido são escassos na literatura (MARTORANO, et al., 2011).

Nos trabalhos apresentados por Oliveira (OLIVEIRA, 2008) e Martorano et al. (MARTORANO, et al., 2010; MARTORANO, et al., 2011) a macrossegregação na solidificação de silício metalúrgico foi estudada em um forno tipo Bridgman. Nesses trabalhos foi analisado o efeito da velocidade de solidificação, considerada como sendo a mesma velocidade com que a amostra foi extraída do forno. A velocidade de extração foi constante para cada experimento sendo realizados experimentos com de 5, 10, 20 e 110 μ m / s.

Martorano et al. (MARTORANO, et al., 2011) observaram nas velocidades mais baixas (5 e 10 μ m / s) um forte efeito de macrossegregação e nenhuma evidência de microssegregação, que poderia indicar um crescimento celular ou dendrítico. Por outro lado, para as velocidades mais altas foi observado um efeito de macrossegregação com menor intensidade. Além disso, para as velocidades de 20 e 110 μ m / s foram observados intermetálicos na estrutura, o que segundo Martorano et al. (MARTORANO, et al., 2011) poderia indicar a ocorrência de microssegregação em uma estrutura celular ou dendritica, ou seja, indicar a ausência de uma interface sólido-líquido plana.

A figura 4 mostra os perfis de concentração de ferro ao longo da amostra analisada para as velocidades de solidificação estudas por Martorano et al. (MARTORANO, et al., 2011). É possível observar que para a velocidade de solidificação de 110 μ m / s a concentração de soluto atinge o valor da concentração inicial (C₀) aproximadamente no centro da amostra. Esse comportamento observado para velocidade de 110 μ m / s corresponde ao comportamento descrito no item 3.1.2.2, com a formação de um transiente inicial.



Figura 4 – Perfis de concentração de ferro para diferentes velocidades de solidificação. QL é o limite de quantificação do método de análise química e C_f é concentração máxima para silício grau solar. (MARTORANO, et al., 2011).

Nos trabalhos que apresentam dados sobre as condições de solidificação direcional de silício (MARTORANO, et al., 2010; MARTORANO, et al., 2011; OLIVEIRA, 2008) a morfologia da interface é considerada plana ou desconhecida. Além disso, tratam de experimentos realizados em condições consideradas estacionárias (velocidade constante).

Kuroda e Saitoh (KURODA & SAITOH, 1979) obtiveram lingotes de silício metalúrgico com o método Czochralski para avaliar a macrossegregação com velocidade constantes de solidificação de 3 até 33 µm/s. Kuroda e Saitoh (KURODA

& SAITOH, 1979) observaram um aumento abrupto da concentração de impurezas a partir do ponto de surgimento de uma estrutura celular. Essa estrutura surgiu com uma fração do lingote solidificado de 0,4, velocidade de 1,7x10⁻⁵m/s e gradiente de temperatura estimado de 2000K/m.

Yuge et al. (YUGE, et al., 2004) estudaram a macrossegregação de solutos na solidificação direcional em um equipamento de feixe de elétrons. Yuge et al. (YUGE, et al., 2004) identificaram diferentes regiões na macroestrutura do lingote, sendo as principais denominadas como: colunar, interface colunar/quase-colunar, quase-colunar (grãos com direção de crescimento menos evidente que a região colunar) e dendritica. Essas estruturas ocorreram no lingote da base para o topo, mesmo sentido de solidificação.

Nesse trabalho foi observado um aumento abrupto da concentração de impurezas na interface colunar/quase-colunar. A partir de análises por EPMA ("Electron Probre Micro-Analysis"), Yuge et al. (YUGE, et al., 2004) sugerem que essa transição na macroestrutura corresponde à alteração na morfologia da interface sólido-líquido de plana (região colunar) para interface celular (região quase-colunar). Essa transição de interface sugerida por Yuge et al. (YUGE, et al., 2004) ocorreu com uma velocidade de solidificação de 1,5x10⁻⁵m/s e gradiente de temperatura entre 700 e 1000K/m.

3.3 Modelagem matemática da solidificação

3.3.1 Introdução

A modelagem matemática do processo de solidificação tem se tornado uma ferramenta fundamental e muito utilizada no estudo da solidificação devido ao aumento da capacidade dos computadores e os desenvolvimentos de métodos numéricos avançados (BOETTINGER, et al., 2000). As metodologias desenvolvidas e utilizadas atualmente para modelagem matemática de solidificação estão relacionadas em geral à escala na qual ocorre o fenômeno que se deseja estudar. Segundo Boettinger et al. (BOETTINGER, et al., 2000) é possível destacar as seguintes metodologias e seus principais usos:

- Método do campo de fases ("Phase-field") ou "front-tracking-type": modelagem microestrutural com escalas de comprimento da ordem das dendritas ou células;
- Autômato celular ("Cellular Automata") ou "granular dynamics": modelagem do desenvolvimento dos grãos;
- Média volumétrica ("Volume averaging"): modelagem de processo de solidificação e suas características macroestruturais gerais, como com escala de comprimento da ordem da peça produzida. Essa técnica tem sido utilizada para a macrossegregação (BOETTINGER, et al., 2000).

Tendo em vista o objetivo do presente trabalho, a metodologia aqui abordada será o das médias volumétricas. Uma característica importante desta metodologia é tornar evidente como os resultados macroscópicos estão relacionados aos fenômenos microscópicos. Isso torna mais fácil a incorporação no modelo de fenômenos que ocorrem na escala microscópica (NI & BECKERMANN, 1991). O volume de controle deve ser definido observando as diferentes escalas que se deseja descrever. Assim, o volume de controle deverá ter dimensão muito maior que as estruturas microscópicas, mas deve ser pequeno comparado com o tamanho do sistema (RAPPAZ & THÉVOZ, 1987; WANG & BECKERMANN, 1993). Assim, no caso da solidificação dendrítica ou celular o volume de controle poderia ter dimensões da ordem de 10⁻³ a 10⁻² m (NI & BECKERMANN, 1991; RAPPAZ & THÉVOZ, 1987).



Figura 5 – Volume de controle com estruturas colunares (a) e equiaxiais (b) (NI & BECKERMANN, 1991).

3.3.2 Método de média volumétrica

No método da média volumétrica, inicialmente é definida a média volumétrica de uma grandeza genérica Ψ_k em uma fase *k* ocupando um volume V_k no interior do volume de controle V_0 . Esta média é dada por:

$$\langle \psi_{k} \rangle = \frac{1}{V_{0}} \int_{V_{0}} X_{k} \psi_{k} \, dV$$
15

onde X_k é uma função de distribuição da fase no volume controle. Essa função assume valor igual a 1 para um ponto na fase em questão e 0 para um ponto fora dela. A média volumétrica intrínseca é dada por

$$\langle \psi_k \rangle^k = \frac{1}{V_k} \int_{V_0} X_k \psi_k \, dV$$
16

Assim, a fração volumétrica da fase k com relação ao volume de controle é dada por

$$\epsilon_{k}=\,\frac{\langle\psi_{k}\rangle}{\langle\psi_{k}\rangle^{k}}$$

17

As equações gerais macroscópicas são obtidas com a aplicação de teoremas da média aplicados às equações na escala microscópicas de conservação de massa, espécies químicas e energia (NI & BECKERMANN, 1991). As equações apresentadas a partir desse ponto foram mostradas por Ni e Beckermann (NI & BECKERMANN, 1991), entretanto, não apresentam os termos relativos à convecção originalmente considerados.

O balanço de massa macroscópico é descrito pela eq.18 (NI & BECKERMANN, 1991):

$$\Gamma_s = -\Gamma_l = \Gamma = \rho_k \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial t}$$
18

onde Γ a taxa de transformação de fase e \mathcal{E}_k é a fração da fase k. A equação macroscópica de conservação de energia (NI & BECKERMANN, 1991)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_k \rho_k \langle h_k \rangle^k) = -\nabla(\langle q_k \rangle) + Q_k$$
19

onde ρ_k é a densidade da fase k; $\langle h_k \rangle^k$ é a entalpia da fase k; $\langle q_k \rangle$ é o fluxo de energia; e Q_k é o balanço de energia na interface entre as fases. A equação macroscópica para conservação de espécies químicas pode ser escrita da seguinte forma geral:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_{\mathbf{k}} \, \mathcal{E}_{k} \langle \mathcal{C}_{k} \rangle^{k} \right) = - \nabla \langle \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \rangle + J_{k}^{\Gamma}$$

20

sendo J_k^{Γ} o balanço na interface devido à mudança de fase; j_k o fluxo difusivo macroscópico; e $\langle C_k \rangle^k$ a concentração média da espécie química na fase k que, no caso estudado, será considerado somente como C_k (concentração da espécie química na fase k), pois o fluxo difusivo microscópico não é considerado. Aplicando a eq. 20 à fase líquida teríamos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_1 \varepsilon_l C_l \right) = -\nabla \langle j_l \rangle + J_{ls}^{\Gamma}$$
²¹

Considerando as premissas adotadas nesse trabalho, a equação final que descreve a variação da massa (ou concentração) de espécies químicas no líquido no caso unidimensional é:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_l \, \varepsilon_l C_l) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_l \rho_l \varepsilon_l \frac{\partial C_l}{\partial x} \right) - \overline{C_{sl}} \, \Gamma_s$$
22

onde $\overline{C_{sl}}$ é a concentração média da espécie química na interface sólido-liquido na fase sólido. Na eq. 22 o primeiro termo do lado direito da equação representa o fluxo difusivo macroscópico e o segundo termo a fonte de soluto na interface sólido–líquido devido à transformação de fase.

De forma análoga, a equação que descreve a variação de massa de espécies químicas no sólido é:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \, \varepsilon_s C_s) = \overline{C_{sl}} \, \Gamma_s$$

23

4 Metodologia e materiais

Nesse item serão apresentados os procedimentos utilizados na realização dos experimentos e tratamento dos dados obtidos. Além disso, será apresentado o desenvolvimento do modelo matemático a partir das equações gerais de conservação, condições de contorno e finalmente as equações discretizadas resultantes.

4.1 Experimentos de solidificação direcional

4.1.1 Forno de solidificação

Nesse item será apresentado o forno projetado no âmbito desse trabalho especificamente para solidificação direcional de silício em uma condição totalmente estática. Esse equipamento foi projetado a partir de informações e conhecimentos adquiridos nos experimentos exploratórios e experiências anteriores do laboratório de processos metalúrgicos (LMP) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo (IPT). O equipamento consiste basicamente nos seguintes conjuntos:

- Câmara de aquecimento com três conjuntos de resistências elétricas (dois laterais e um de topo);
- Carro principal para movimentação do cadinho para posição de carregamento;
- Carro central para troca de uma base refratária (isolamento da base do cadinho durante o aquecimento) por coquilha de cobre refrigerada a água;

A figura 6 mostra o painel de comando do forno. Esse painel possui os controladores dos três conjuntos de resistências, os mostradores de temperaturas dos sensores de monitoramento e os comandos para acionamento dos sistemas de movimentação dos conjuntos do forno.


Figura 6 – Painel de comando do forno.

Na câmara de aquecimento estão montados três (3) conjuntos de resistências de MoSi₂, sendo dois laterais e um conjunto de topo. Esses conjuntos são controlados separadamente, tendo como referência termopares tipo B (Pt-30%Rh/Pt-6%Rh) conectados ao painel do equipamento ou ao microcomputador ligado ao painel.

Além dos três (3) termopares tipo B de referência para controle dos conjuntos de resistências, existe no equipamento outros seis (6) sensores de temperatura:

- Termopar de monitoramento no topo (próximo ao topo do cadinho);
- Termopar de monitoramento lateral na posição superior;
- Termopar de monitoramento lateral na posição inferior;
- Termoresistências de monitoramento de temperatura na entrada e saída de água da coquilha e na superfície interna da coquilha.

Todos os termopares utilizados são do tipo B e as termoresistências são PT-100. O esquema mostrado na figura 7 indica a localização de cada um dos sensores de temperaturas na câmara de aquecimento.



Figura 7 – Esquema geral da seção transversal da câmara de aquecimento do forno com o cadinho e a base móvel refrigerada a água em contato com o fundo do cadinho.

Assim como a programação de aquecimento e resfriamento, os dados de temperatura medidos por todos os sensores de monitoramento são armazenados no microcomputador ligado ao equipamento durante todo o experimento. Os dados dos sensores de monitoramento são gravados a cada 30 s e os dados dos sensores de controle são gravados a cada 5 s.

Na parte superior da câmara de aquecimento estão posicionadas as entradas para argônio e duas entradas para termopares auxiliares (Figura 8). Os termopares auxiliares, do tipo B, são conectados a um registrador (Yokogawa – MV100m) que coleta os dados a uma frequência de aquisição de 1 Hz. Na região lateral do forno foram instalados rotâmetros para controle da vazão de argônio e de água utilizadas no experimento (Figura 9).

De forma geral, o equipamento descrito tem como objetivo o resfriamento da base e o controle do aquecimento no topo do cadinho durante a solidificação. Com isso, pretende-se obter lingotes solidificados de forma unidirecional.



Figura 8 – Entrada de argônio e entradas para termopares auxiliares no topo da câmara de aquecimento.



Figura 9 – Rotâmetros para controle de vazão de água na coquilha de cobre (inferior) e vazão de argônio (superior).

4.1.2 Procedimento experimental

Na figura 7 é mostrado um esquema geral da montagem experimental. O procedimento experimental pode ser divido na etapa de preparação e na realização do experimento. Para preparação dos experimentos foram realizados os seguintes passos:

- Pintura com nitreto de silício da superfície interna do cadinho de grafiteargila e da tampa de grafite para distribuição de argônio;
- Preparação de termopares auxiliares. A figura 10 mostra um esquema da preparação desses termopares;



Figura 10 – Esquema de montagem de termopares auxiliares para medidas de temperatura no silício durante os experimentos.

- Carregamento do silício metalúrgico no cadinho;
- Posicionamento da tampa do cadinho;
- Fechamento do forno;
- Posicionamento de termopares auxiliares e tubo de injeção de argônio;
- Limpeza com pincel do fundo do cadinho;
- Montagem geral do registrador dos termopares auxiliares;
- Acionamento dos sistemas de água e argônio;
- Programação geral do forno (aquecimento e resfriamento);

O experimento tem duas etapas principais:

 Fusão e homogeneização do silício: a programação de temperaturas para todos os conjuntos de resistências do forno durante essa etapa foi igual para todos os experimentos e está mostrada na figura 11; Troca da base de refratário (isolante) pela coquilha de cobre refrigerada e início do resfriamento (posicionamento da coquilha na base do cadinho).



Figura 11 – Programação de temperatura durante a etapa de aquecimento.

As taxas de resfriamento de cada conjunto de resistências do forno são mostradas para cada experimento no item 5.1.1. Em todos os experimentos foi utilizada injeção de argônio com vazão de aproximadamente 25 l / min durante todo o experimento e vazão de água na coquilha de cobre de 40 l / min. Após o término de cada experimento, o lingote obtido era retirado do cadinho e limpo mecanicamente (escova pneumática)

4.1.3 Planejamento experimental

Os experimentos foram planejados de forma a avaliar os principais fatores que influenciam na macrossegregação de impurezas durante a solidificação direcional transiente do silício. A partir das informações da literatura apresentadas no item 3, foi considerado que esses fatores são os seguintes:

- Velocidade de avanço da frente de solidificação;
- Gradiente de temperatura no líquido;
- Mecanismos de transporte de soluto no líquido (convecção e difusão);
- Morfologia da interface sólido-líquido.

Tendo em vista esses fatores e o equipamento de solidificação apresentado no item 4.1.1, o esquema de experimentos apresentado na figura 12 foi planejado. Neste esquema existe um experimento de referência (GA-100), conduzido com um lingote de 0,1 m e um cadinho com fundo de grafite-argila, e experimentos conduzidos para examinar o efeito isolado da variação do material do fundo do cadinho de grafita-argila para grafita (G-100), que apresenta maior condutividade térmica, e da altura do lingote de 0,1 para 0,13 m (GA-130). Foi realizado também um experimento (GA-100_D) usando também um cadinho com fundo de grafite-argila, como no experimento de referência GA-100, porém a solidificação ocorreu com todas as resistências do forno desligadas para mostrar qual o efeito da programação especial de temperaturas imposta a estas resistências nos outros ensaios.



Figura 12 – Esquema de planejamento experimental.

O experimento GA-100 é o experimento com condições experimentais consideradas como de referência (cadinho, altura do lingote, programação de temperaturas). Foram planejados experimentos nos quais fossem obtidas variações nas condições de solidificação em relação às condições de referência que promovessem diferenças relevantes na macrossegregação, tendo em vista os fatores indicados no início desse item. O experimento G-100 teve como objetivo o

aumento da velocidade da interface sólido-líquido e nos experimentos GA-100_D e GA-130, a diminuição do gradiente de temperatura.

4.2 Análises dos experimentos

4.2.1 Macrografias

A macroestrutura da secção longitudinal dos lingotes (direção de solidificação) foi revelada através do seguinte procedimento:

- Corte de uma fatia de aproximadamente 20 mm no centro do lingote no eixo longitudinal utilizando serra de fita diamantada;
- Divisão dessa fatia em 5 seções de dimensões iguais (Figura 13);
- Lixamento da face da seção com lixas de granulometria 100 e 1000 mesh;
- Aquecimento da amostra a 90 °C e imersão por 5 min em reagente químico composto de uma solução aquosa de NaOH com 1/3 em massa de NaOH.



Figura 13 – (a) Vista do topo do lingote obtido no experimento; (b) - Esquema de corte do lingote para realização da macrografia.

4.2.2 Micrografias

A microestrutura foi analisada também ao longo do eixo longitudinal do lingote. As micrografias foram obtidas com o seguinte procedimento:

- Corte de amostras quadradas com 40 e 50 mm de lado;
- Lixamento com lixas de granulometria 100 e 1000 mesh;
- Polimento com pastas de diamante de granulometrias 6, 3 e 1 μm de tamanho;
- Polimento final com sílica coloidal;
- Observação em microscópio óptico.

4.3 Matéria-prima: silício metalúrgico

Neste trabalho, a matéria-prima foi silício grau metalúrgico de composição indicada na tabela 1 produzido pela Cia Ferroligas Minas Gerais – Minas ligas. Amostras de silício grau metalúrgico foram analisadas por ICP-OES (modelo Arcos – Spectro) e os valores apresentados na tabela 1 são as médias de análises de 6 amostras do lote utilizado nos experimentos.

Tabela 1 – Concentração dos principais elementos metálicos presentes no silício grau metalúrgico utilizado como matéria prima.

Elemento	Mn	Ca	Fe	Ni	Ti	AI
Concentração (ppmm)	128	199	1464	22	98	534

4.4 Modelo matemático

Nesse item será apresentado o conjunto de equações algébricas e diferenciais e suas condições de contorno e iniciais que definem o modelo matemático proposto nesse trabalho. O modelo físico no qual o modelo matemático foi baseado considera tanto o transporte de soluto por difusão no interior da zona pastosa como o transporte por convecção à frente da desta zona através de um modelo de camada estagnada, descrita no item 3.1.2.3.

A figura 14 mostra um esquema geral do modelo físico adotado. A posição da interface sólido-líquido (x_t) é a posição mais distante da base na qual a fração de sólido é maior que zero, e deve coincidir com a posição da ponta das células no caso de uma interface de morfologia celular. A partir da posição da interface sólido-líquido tem início a camada estagnada de espessura δ_{BPS} . A posição x_{BPS} indica o final da camada estagnada e início do líquido de composição homogênea (C_L^{∞})



Figura 14 – Esquema do modelo físico com a camada de estagnada.

As hipóteses consideradas para elaboração do modelo são as seguintes:

- O fluxo de calor é unidirecional;
- Existe uma camada estagnada de líquido de espessura δ_{BPS} constante no líquido adjacente à borda da zona pastosa estendendo-se entre x_t até atingir x = x_{BPS};
- O transporte de soluto ocorre apenas por difusão no líquido da zona pastosa e da camada estagnada, ou seja, para x < x_{BPS}, onde x_{BPS} é a posição da borda desta camada estagnada (Figura 14), porém ocorre por uma convecção suficientemente vigorosa no líquido fora desta camada (x ≥ x_{BPS}), mantendo a sua composição homogênea;
- O fluxo de difusão macroscópica de soluto no interior da zona pastosa e da camada estagnada é unidirecional, paralelo à direção de extração de calor;
- O fluxo de difusão microscópica no interior da zona pastosa é suficientemente elevado para manter a composição do líquido uniforme na direção perpendicular à de extração de calor;
- Não há difusão no sólido;
- A densidade e o coeficiente de difusão (D_L) são constantes;
- A solução é diluída;
- Existe equilíbrio local na interface sólido-líquido;
- As linhas solidus e liquidus são linhas retas.

Segundo estas hipóteses, a equação diferencial macroscópica que descreve a conservação de massa para o caso estudado pode ser escrita da seguinte forma (WANG & BECKERMANN, 1993):

$$\Gamma_s = -\Gamma_l = \Gamma = \rho_k \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial t}$$

onde \mathcal{E}_k é a fração da fase k, ρ_k é a densidade da fase k e Γ é a taxa de formação da fase com o tempo e por unidade de volume. A eq. 24 estabelece que esta taxa é igual para a formação de líquido e sólido, porém com sinais contrários, já que a formação de sólido implica no desaparecimento de líquido.

A equação diferencial macroscópica que descreve a conservação de energia para o caso estudado pode ser escrita da seguinte forma (NI & BECKERMANN, 1991)

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho \Delta H_f \frac{\partial (\mathcal{E}_s + \mathcal{E}_{eu})}{\partial t}$$
25

$T = T_i$	para	t = 0	
			26
$T = T_B(t)$	para	x = 0	27
$T = T_T(t)$	para	x = L	21

28

onde ρ é a densidade; C_P é o calor específico; T é a temperatura; K é a condutividade térmica; ΔH_f é o calor latente; ϵ_s é a fração de sólido primário; e ϵ_{eu} é a fração de sólido eutético.

Na eq. 25 o termo do lado esquerdo da equação expressa a variação por unidade de tempo e volume da quantidade de energia. No lado direito da equação, o primeiro termo representa o fluxo de calor por condução macroscópica, o segundo representa o calor latente liberado durante a solidificação do sólido primário e sólido eutético. A eq. 26 é a condição inicial de temperatura uniforme e as equações 27 e

24

28 são as condições de contorno do 1º tipo, onde as temperaturas T_B (base) e T_T (topo) são fornecidas ao modelo a partir das curvas de resfriamento medidas no metal (ver item 5.1.2).

A equação que descreve a conservação macroscópica das espécies químicas pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \, \varepsilon_l C_l) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_l \rho \varepsilon_l \frac{\partial C_l}{\partial x} \right) - k C_L \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} - C_{eu} \frac{\partial \varepsilon_{eu}}{\partial t} \qquad \text{para} \quad 0 < x \leq x_{BPS}$$
29

$$C_{L} = C_{0} \qquad para \quad t = 0$$

$$\frac{\partial C_{L}}{\partial x} = 0 \qquad para \quad x = 0$$
30

31

32

$$C_L = C_L^{\infty}$$
 para $x = x_{BPS}(t)$

onde C_L^{∞} é a concentração de soluto do líquido externo à camada estagnada, que apresenta composição uniforme; C_L é a concentração de soluto no líquido; C_0 é a concentração inicial da liga; k é o coeficiente de partição; ϵ_L é a fração de líquido; C_{eu} é a concentração no ponto eutético. No modelo proposto a eq. 29 é aplicada para 0 < x ≤ x_{BPS}, ou seja, não é solucionada no líquido de composição uniforme. A eq. 30 é a condição inicial de concentração uniforme no líquido inicial, a eq. 31 indica que não há saída de soluto pela base do lingote e a eq. 32 força a composição da borda da camada estagnada ser igual à composição do líquido completamente homogêneo, fora da camada.

Na eq. 29 o termo do lado esquerdo expressa a variação por unidade de tempo da massa de espécie química em questão contida na fase líquido. O primeiro termo do lado direito da equação representa o fluxo difusivo macroscópico e o segundo termo a rejeição de soluto pela interface sólido–líquido devido à transformação de fase. O último termo expressa a perda de massa de soluto pelo líquido na formação do sólido eutético.

O líquido externo à camada estagnada apresenta concentração uniforme. Existe um fluxo de soluto que vem do líquido da camada estagnada e entra no líquido de composição uniforme, alterando a sua composição. Além disso, o volume de líquido da região uniforme diminui conforme a solidificação ocorre e a camada estagnada é deslocada. Através de um balanço de massa, a composição do líquido homogêneo pode ser calculada por (MARTORANO, et al., 2011):

$$(L - x_t - \delta_{BPS}) \frac{dC_L^{\infty}}{dt} = -D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} \Big|_{x = x_{BPS}}$$

$$C_L^{\infty} = C_0 \qquad para \qquad t = 0$$
34

onde L é a extensão total do domínio(altura do lingote) e δ_{BPS} é a espessura da camada estagnada .

No modelo físico proposto (Figura 14) o tamanho do domínio no qual a eq. 29 é válida, definido por $x_{BPS}(t)$, pode variar segundo as equações a seguir:

$$\begin{aligned} x_{BPS}(t) &= x_t(t) + \delta_{BPS} \quad para \quad x_t + \delta_{BPS} \leq L \\ x_{BPS}(t) &= L \quad para \quad x_t + \delta_{BPS} > L \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 35 \\ 36 \\ 36 \end{aligned}$$

onde que x_t é a posição da interface sólido-líquido (borda da zona pastosa). Esta foi determinada como sendo a posição mais distante da base na qual a fração de sólido é maior que zero, e deve coincidir com a posição da ponta das células no caso de uma interface de morfologia celular.

A equação que descreve a conservação macroscópica das espécies químicas no sólido é:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \, \mathcal{E}_s C_s) = C_{sl} \Gamma_s$$

$$C_s = kC_0 \qquad para \qquad t = 0$$
37

38

onde C_S é a concentração média no sólido; C_{SL} é a concentração de sólido na interface sólido-líquido e Γ_s é a taxa de formação de sólido. Novamente, o termo do lado direito está relacionado à rejeição de soluto na interface sólido–líquido devido à transformação de fase. A eq.38 é a condição inicial da eq.37 que determina que o primeiro sólido formado tenha composição k C_0 .

O acoplamento entre a equação de energia e a equação de conservação de espécies químicas é feito através da equação da linha liquidus do diagrama de fases, dada por:

$$T = T_f + m_L C_L$$
39

onde T_f é a temperatura de fusão do metal puro; m_L é a inclinação da linha liquidus; e C_L é a concentração de soluto no líquido.

Deve-se ainda escrever a relação entre as frações de todos os constituintes presentes no sistema:

$$\varepsilon_S + \varepsilon_L + \varepsilon_{eu} = 1$$

40

onde \mathcal{E}_s , \mathcal{E}_L e \mathcal{E}_{eu} são as frações de sólido primário, de líquido e de sólido eutético respectivamente.

O sistema de equações diferenciais e algébricas do presente modelo foi solucionado utilizando o método dos volumes finitos, na formulação implícita (PATANKAR, 1980). De forma geral, no processo de discretização as equações diferenciais são integradas nos elementos de volumes mostrados na figura 15.



Figura 15 – Esquema de malha de pontos para metodologia de volumes finitos (PATANKAR, 1980)

As equações obtidas na discretização das equações diferenciais de conservação de massa, energia e espécies químicas no líquido e no sólido são apresentas a seguir:

$$\varepsilon_{sP}^{t+\Delta t} = \frac{\Delta t \Gamma_{sl}}{\rho} + \varepsilon_{sP}^{t}$$

$$41$$

$$\rho C_P (T_P^{t+\Delta t} - T_P^t) \Delta x$$

$$= \frac{K_e \Delta t}{(\delta_x)_e} (T_E^{t+\Delta t} - T_P^{t+\Delta t}) - \frac{K_w \Delta t}{(\delta_x)_w} (T_P^{t+\Delta t} - T_W^{t+\Delta t}) + \Delta x \Delta H_f \rho (\mathcal{E}_{SP}^{t+\Delta t} - \mathcal{E}_{SP}^t)$$
42

$$\left(\mathcal{E}_{lP}^{t+\Delta t} C_{lP}^{t+\Delta t} - \mathcal{E}_{lP}^{t} C_{lP}^{t} \right) \Delta x$$

$$= \left(\frac{C_{lE}^{t+\Delta t} - C_{lP}^{t+\Delta t}}{\frac{(\delta_{x})_{e+}}{D_{l} \mathcal{E}_{lP}^{t+\Delta t}} + \frac{(\delta_{x})_{e-}}{D_{l} \mathcal{E}_{lP}^{t+\Delta t}} - \frac{C_{lP}^{t+\Delta t} - C_{lW}^{t+\Delta t}}{\frac{(\delta_{x})_{w+}}{D_{l} \mathcal{E}_{lP}^{t+\Delta t}}} \right) \Delta t - k C_{lP}^{t+\Delta t} \left(\mathcal{E}_{SP}^{t+\Delta t} - \mathcal{E}_{SP}^{t} \right) \Delta x$$

$$43$$

$$\left(\mathcal{E}_{SP}^{t+\Delta t} C_{SP}^{t+\Delta t} - \mathcal{E}_{SP}^{t} C_{SP}^{t}\right) \Delta x = k C_{lP}^{t+\Delta t} \left(\mathcal{E}_{SP}^{t+\Delta t} - \mathcal{E}_{SP}^{t}\right) \Delta x$$

$$44$$

$$\left(L - x_t^{t+\Delta t} - \delta_{BPS}\right) C_{\infty}^{t+\Delta t} = \left(-\frac{C_{lP}^{t+\Delta t} - C_{lW}^{t+\Delta t}}{\frac{(\delta_x)_{W^+}}{D_l \mathcal{E}_{lP}^{t+\Delta t}} + \frac{(\delta_x)_{W^-}}{D_l \mathcal{E}_{lW}^{t+\Delta t}}}\right) \Delta t + C_{\infty}^t (L - x_t^t - \delta_{BPS})$$

$$45$$

Os símbolos utilizados nas equações discretizadas estão indicados na figura 15. As equações discretizadas foram acopladas de forma a possibilitar o cálculo da taxa de solidificação, Γ_{sl} (kg / (m³s)). Para esse acoplamento foi utilizada a equação da linha liquidus no seguinte formato:

$$T_P^{t+\Delta t} = T_{liquidus} + m_l (C_{lP}^{t+\Delta t} - C_0)$$

$$46$$

sendo C_0 a composição inicial e $T_{liquidus}$ a temperatura liquidus da liga. Essa equação foi substituída nas equações discretizadas de forma a isolar Γ_s , e assim, calculá-lo.

O domínio de aplicação do modelo será a distância entre os dois pontos de medidas de temperaturas no silício durante os experimentos (condições de contorno). A malha de volumes finitos utilizada para discretizar esse domínio será uma malha onde cada volume tem tamanho fixo e uniforme.

Para o caso especial da camada estagnada com extensão da ordem do domínio analisado, o modelo apresentado trata o caso de transporte de soluto somente por difusão macroscópica.

Considerando as equações acima para todos os pontos da malha obtém-se um sistema de equações. Esse sistema foi resolvido numericamente segundo o método iterativo de Gauss-Seidel por um algoritmo implementado em linguagem C++ utilizando o software Microsoft Visual C++ 2010 express.

5 Resultados

Este item está dividido em duas partes: a primeira apresentando os resultados dos experimentos realizados e a segunda, a validação do modelo matemático proposto com uma comparação entre os resultados do modelo e os dados experimentais. A discussão destes resultados será apresentada no item 6.

5.1 Experimentos

5.1.1 Evolução da temperatura no forno

Na figura 16 são apresentadas curvas típicas com a evolução de temperatura nos conjuntos de resistências laterais e de topo durante o resfriamento. Nos experimentos GA-100, G-100 e GA-130 para os conjuntos laterais foi programado um resfriamento com taxa de 0,5°C/min e para o conjunto de topo foi programado um patamar de 90 min. a 1600°C e em seguida um resfriamento de 0,3°C/min. No experimento GA-100_D, entretanto, logo após o posicionamento da coquilha na base do cadinho o forno foi desligado como descrito no item 4.1.3. Verificou-se que houve razoável reprodutibilidade da temperatura medida pelo termopar de controle do topo nos experimentos GA-100, G-100 e GA-130.



Figura 16 – Evolução típica das temperaturas nos conjuntos de resistências durante o resfriamento nos experimentos GA-100, G-100 e GA-130.

As curvas de temperatura apresentadas na figura 17 são as curvas nos termopares de controle dos conjuntos laterais e de topo do forno após o desligamento (início do resfriamento) no experimento GA-100_D. É possível notar que as temperaturas nos conjuntos são essencialmente as mesmas durante o resfriamento.



Figura 17 – Temperatura nos conjuntos laterais durante o experimento GA-100_D.

5.1.2 Curvas de resfriamento no interior do silício

Como mencionado no item 4.1, em todos os experimentos foram utilizados termopares para medição de curvas de resfriamento no interior do silício durante a sua solidificação e resfriamento em dois diferentes pontos (Figura 7) ao longo do seu eixo longitudinal (direção de solidificação).

De forma geral, é possível observar nos gráficos apresentados (figuras 18 e 19) para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 que ocorreu a formação de um gradiente de temperatura no líquido, pois a temperatura do termopar próximo à base é menor. Isso indica que a solidificação ocorreu nesses experimentos de forma direcional no sentido ascendente, como esperado. O instante inicial do gráfico corresponde ao momento de posicionamento da coquilha na base do cadinho.

Na figura 18 são comparadas curvas de temperaturas obtidas nos experimentos GA-100 e G-100. Nesses experimentos os pontos de medidas tinham as mesmas posições (base e 90mm da base). A diferença entre os experimentos residiu na troca do material da base do cadinho: no experimento GA-100 o material

foi grafite-argila enquanto no experimento G-100 o material foi grafite de alta densidade.

Na curva para o ponto posicionado na base do lingote no experimento G-100 (Figura 18) é possível notar uma oscilação quando a temperatura atinge aproximadamente 1300°C. Essa oscilação pode indicar a formação de um vão entre o sólido e a base do cadinho, devido à contração do sólido formado.





Na figura 19 são comparadas curvas de temperaturas obtidas nos experimentos GA-100 e GA-130. Nesses experimentos os pontos de medidas próximo ao topo tinham as posições distintas: no experimento GA-100 o ponto de medida estava a 90mm da base enquanto no experimento GA-130 esse ponto estava a 105mm da base. Os cadinhos utilizados nos experimentos foram iguais (grafite-argila).

No início das curvas obtidas no experimento GA-130 é possível notar que ocorre uma oscilação. Não foi detectada se a fonte dessas oscilações foi proveniente da montagem do equipamento de aquisição ou possível convecção no líquido. Na figura 19 também é possível notar que houve reprodutibilidade da curva de temperatura medida na base do lingote. Para o ponto de medida no topo as curvas para os dois experimentos também apresentaram resultados semelhantes. Assim, a diminuição do gradiente de temperatura no experimento GA-130 com

relação ao experimento GA-100 é evidente tendo em vista o aumento da distância entre os pontos de medida.



Na figura 20 é apresentado um gráfico com a evolução das temperaturas no silício nos dois pontos durante o resfriamento do lingote do experimento GA-100_D. Nesse experimento as medidas de temperatura no silício foram registradas até aproximadamente 43min. após o início do resfriamento (desligamento do forno) devido à falha dos termopares. A falha nos termopares ocorreu com a quebra do poço de proteção. Na figura 20 é possível notar que, diferente dos outros experimentos, não houve a formação de um gradiente de temperatura entre os termopares.



Figura 20 – Curvas de temperaturas no silício durante o resfriamento do lingote GA-100_D.

5.1.3 Macrografias

Nesse item são apresentadas as macrografias obtidas nos experimentos descritos no item 4. Os gráficos de temperatura medidas no silício (figuras 18 e 19) indicam para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 que a solidificação ocorreu de forma direcional e ascendente, resultando, assim, na formação de uma estrutura de grãos colunares com a direção de crescimento aproximadamente paralela à direção de extração de calor (vertical), como observado na figura 21.

De forma geral, a estrutura de grãos do lingote GA-100_D apresenta direcionalidade até aproximadamente 60 mm. Entretanto, esses grãos apresentam ramificações laterais e não contornos bem definidos como nas macroestruturas dos demais experimentos. Além disso, na parte superior da estrutura é possível observar que os grãos não estão alinhados. Esse efeito possivelmente foi causado pelo resfriamento do topo do lingote facilitando a nucleação de novos grãos no topo. Esse resfriamento pode ter sido intensificado pelo argônio injetado na superfície do lingote para evitar a oxidação.

As estruturas dos lingotes GA-100, G-100 e GA-130 apresentam um progressivo aumento do tamanho de grãos colunares em direção ao topo do lingote. A formação de grãos pequenos na base possivelmente está associada à nucleação heterogênea que ocorre na superfície do cadinho. Os grãos com direção de crescimento mais próxima da direção de extração de calor crescem com maior velocidade e, assim, bloqueiam o crescimento dos outros grãos. Por esse

mecanismo o número de grãos diminui e o tamanho médio aumenta na direção do topo.

É possível observar que, para uma mesma posição vertical, o tamanho dos grãos no experimento G-100 é menor que nos experimentos GA-100 e GA-130. Para avaliar essa observação, uma linha foi desenhada na direção transversal a aproximadamente 20mm da base sobre as macroestruturas e as intersecções dessa linha com contornos de grãos foram quantificadas. Para o lingote G-100 o número de interseções foi de 29 e para os lingotes GA-100 e GA-130 foram de 19 e 20, respectivamente. O maior número de intersecções com contornos de grãos para o lingote G-100 com relação aos lingotes GA-100 e GA-130 é uma indicação do menor tamanho de grãos no lingote G-100.

Os grãos menores observados no lingote G-100 pode ser efeito da maior taxa de resfriamento imposta nesse experimento. Essa maior taxa de resfriamento no experimento está associada ao uso de grafite de alta densidade enquanto no experimento GA-100 o fundo é de grafite-argila.

Na estrutura do lingote GA-100 é possível observar uma transição na macroestrutura a aproximadamente 70mm da base. A partir desse ponto os grãos colunares perdem o alinhamento e a direção de crescimento não é evidente como na parte inferior do lingote (0-70mm). Essa transição será discutida no próximo item. Uma transição semelhante pode ser observada na estrutura do lingote GA-130, porém que ocorre a 40mm da base. Nesse caso, a partir desse ponto é possível notar que os grãos mantêm certa direcionalidade de crescimento paralela à direção de extração de calor, porém com aumento no tamanho. A estrutura do lingote G-100 não apresenta transição ao longo da altura. Nesse experimento os grãos mantiveram as características da base até o topo do lingote. Foi observado nesse experimento que o último líquido a solidificar concentrou-se na periferia do lingote.



Figura 21 – Macrografias das seções centrais dos lingotes obtidos nos experimentos indicados sobre as macroestruturas.

5.1.4 Micrografias

A ausência de intermetálicos na microestrutura indica a redução nos teores de impurezas na região avaliada (OLIVEIRA, 2008). Assim, a concentração de intermetálicos em uma determinada região do material é considerada nesse trabalho como sendo uma evidência de macrossegregação.

Nas figuras 22, 23 e 24 são apresentadas micrografias representativas de diferentes regiões dos lingotes GA-100, G-100 e GA-130, respectivamente. De forma geral, é possível observar nesses lingotes a formação de uma região sem intermetálicos. Essa região estende-se a partir da base até 70mm para o lingote GA-100, até 40mm para o lingote GA-130 e por todo o lingote no caso do experimento G-100. Além disso, quando se percorre os lingotes a partir da base, o ponto de observação do primeiro intermetálico após a região isenta coincide com a transição entre a região com grãos alinhados e a região com grãos apresentando contornos serrilhados.



Figura 22 – Micrografias representativas das diferentes regiões da macroestrutura do lingote GA-100. As posições destas regiões em relação à base do lingote estão indicadas ao lado direito da microestrutura.



Figura 23 – Micrografias representativas das diferentes regiões da macroestrutura do lingote G-100. As posições destas regiões em relação à base do lingote estão indicadas ao lado direito da microestrutura.



Figura 24 – Micrografias representativas das diferentes regiões da macroestrutura do lingote GA-130. As posições destas regiões em relação à base do lingote estão indicadas ao lado direito da microestrutura.

Na figura 25 são apresentadas as micrografias do lingote GA-100_D. É possível observar que há intermetálicos ao longo de toda a altura do lingote, com uma menor concentração na base.



Figura 25 – Micrografias representativas das diferentes regiões da macroestrutura do lingote GA-100_D. As posições destas regiões em relação à base do lingote estão indicadas ao lado direito da microestrutura.

5.2 Modelagem matemática

Nesse item serão apresentados os resultados do modelo matemático proposto. Nos quatro primeiros itens, serão apresentados os resultados de testes utilizados para verificar o funcionamento correto do modelo em diferentes situações para as quais existe uma solução disponível na literatura. No último item serão mostrados os resultados obtidos pelo modelo ajustado para simular os experimentos realizados (item 5.1.2).

Os testes conduzidos inicialmente tiveram o objetivo de examinar os seguintes fenômenos:

• Condução de calor;

- Condução de calor com solidificação;
- Transiente inicial de composição formado por uma interface sólido-líquido plana com transporte de soluto somente por difusão;
- Difusão de soluto durante a solidificação com frente não-plana;
- Transporte de soluto com frente plana considerando o efeito da difusão e da convecção utilizando-se o modelo de camada estagnada.

5.2.1 Condução de Calor

As seguintes condições foram impostas ao modelo para simular a condução de calor com ou sem a solidificação:

- Fluxo de calor unidimensional;
- Topo do lingote com condição adiabática;
- Temperatura inicial do lingote uniforme (T₀).
- Densidade (ρ) e condutividade térmica (K) constantes.

Para cálculo da condução de calor foi utilizada a equação 47, condição inicial indicada pela equação 48 e condições de contorno mostradas nas equações 49 e 50.

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

$$47$$

 $T = T_0$ para $t = 0; \forall x$

48

$$K \frac{\partial T}{\partial x} = h(T_b - T_{\infty})$$
 para $x = 0 \ e \ t > 0$

49

50

$$K\frac{\partial T}{\partial x} = 0$$
 para $x = L \ e \ t > 0$

sendo T_b a temperatura na base; T_{∞} a temperatura ambiente (25°C); L o comprimento total analisado; e h o coeficiente de transferência de calor na base.

A tabela 2 mostra os valores das propriedades utilizadas na validação do modelo para condução de calor.

Propriedade	Valor
Condutividade térmica - K (W / m°C) (*)	150
Densidade - ρ (kg / m³) (*)	2330
Calor específico - Cp (J / kg °C) (*)	712
Coeficiente de transferência de calor na base do lingote - h (W/m²K)	1000
Comprimento do lingote (m)	0,1

Tabela 2 – Propriedades utilizadas na validação da condução de calor. (*) Propriedades do silício no estado sólido recomendadas por Mills e Courtney (MILLS & COURTNEY, 2000).

A figura 26 mostra os resultados da solução analítica e da solução numérica obtidas no modelo para malhas de 20, 50 e 100 volumes com o passo de tempo de 1 s. São apresentadas curvas de temperatura na base e no topo. É possível observar que, com o aumento do número de volumes da malha, as soluções numéricas (modelo construído) convergem progressivamente para a solução analítica, atingindo com 100 volumes resultados muito próximos dos obtidos na solução analítica.



Figura 26 – Resultados de soluções analítica e numérica de condução para malhas de 20, 50 e 100 volumes e passo de tempo de 1 s.

Os resultados do modelo matemático para solidificação são comparados com uma solução analítica, denominada solução de Stefan (MÜLLER, 2002). Essa solução analítica considera as seguintes condições:

- Transporte de calor apenas por condução;
- Fluxo de calor unidirecional;
- Interface sólido-líquido é plana e está à temperatura de fusão, T_f;
- Contato metal molde (base do lingote) perfeito;
- Temperatura na base do lingote é constante;
- Temperatura do líquido é sempre igual à temperatura de fusão;
- Os super-resfriamentos para nucleação / crescimento são nulos;
- Difusividades térmicas constantes e iguais para sólido e líquido;
- Topo do lingote adiabático;
- Temperatura inicial do lingote uniforme (T₀);

A equação abaixo descreve o modelo para a condução de calor com solidificação:

$$\rho C_{P} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho \Delta H_{f} \frac{\partial \mathcal{E}_{s}}{\partial t}$$
51
$$T = T_{f} \qquad para \quad t = 0; \; \forall x$$
52
$$T = T_{b} \qquad para \quad x = 0 \; e \; t > 0$$
53

sendo que T_b é a temperatura na base do lingote; T_0 é a temperatura inicial; K é condutividade do material; e L é o comprimento total analisado. A solução analítica desta equação e condições estão apresentadas a seguir (MÜLLER, 2002)

$$\frac{T_{s} - T_{b}}{T_{f} - T_{b}} = \frac{Erf\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_{s}t}}\right)}{Erf\phi}$$

54

sendo que

$$\phi exp(\phi^2) Erf\phi = rac{C_{ps}(T_{\rm f} - T_b)}{\sqrt{\pi} \Delta H_f}$$

Nas equações acima, T_s é o perfil de temperatura no sólido; T_b é a temperatura na base do lingote, que é considerada constante; T_f é a temperatura de fusão e ΔH_f é a entalpia de fusão.

Na tabela 3 estão os valores das propriedades utilizadas na validação do modelo para condução de calor com solidificação.

Tabela 3 – Propriedades utilizadas na validação da solidificação. (*) Propriedades do silício no estado líquido recomendadas por Mills e Courtney (MILLS & COURTNEY, 2000).

Propriedade	Valor
Condutividade térmica - K (W / m°C) (*)	58,2
Densidade - ρ (kg / m³) (*)	2560
Calor específico - Cp (J / kg °C) (*)	968
Entalpia de fusão - ΔH _f (J / kg K) (*)	1,787 x 10 ⁶
Temperatura na base do lingote - T_b (K)	350
Temperatura inicial do lingote - T_0 (K)	1687
Comprimento do lingote (m)	0,1

Na figura 27 são mostrados os resultados das soluções analítica e numérica para uma malha de 200 volumes. É possível observar que o resultado da solução numérica convergiu para solução analítica. Foram realizados também testes de malha com 20, 50 e 100 volumes. Com o aumento do número de volumes observouse a melhor adesão da solução numérica com a analítica.

55



Figura 27 – Resultados de soluções analítica e numérica de solidificação para uma malha de 200 volumes e passo de tempo de 0,025 s. Para cada curva há a indicação da posição no lingote em relação à base (h).

5.2.2 Transiente inicial de composição - Interface plana

Como mostrado no item 3 (Revisão bibliográfica), durante a solidificação direcional é possível que ocorra a formação do transiente inicial que é caraterizado pelo aumento progressivo da concentração de soluto no sólido e na interface do lado do líquido até que o estado estacionário seja atingido. É possível aferir o modelo no transiente inicial quando se considera uma solidificação com frente plana e transporte de soluto somente por difusão pela equação desenvolvida por Smith et al. (SMITH, et al., 1955) (eq. 7).

Foram utilizados dados hipotéticos para validação a fim de que o modelo numérico atingisse a condição de frente plana imposta na solução analítica. Esses dados estão apresentados na tabela 4. O perfil de concentração de soluto calculado pelo presente modelo ajustou-se bem ao perfil dado pela solução analítica, como mostra a figura 28.

Propriedade	Valor
Coeficiente de resdistribuição no equilibrio - k ₀	0,2
Difusividade do Fe no líquido $- D_L (m^2/s)$	1,8 * 10 ⁻⁸
Concentração inicial de soluto - C ₀ (%massa)	0,2
Velocidade da frente (m/s)	5,0 * 10 ⁻⁶
Gradiente de temperatura (K/m)	12500

Tabela 4 – Condições de solidificação utilizadas para aferição do transiente inicial.



Figura 28 – Concentração relativa de soluto no sólido durante o transiente inicial.

5.2.3 Difusão macroscópica no interior da zona pastosa

Nesse item são apresentados os resultados de validação do modelo para a solidificação com transporte de soluto por difusão macroscópica através da zona pastosa (interface sólido-líquido não plana). Os resultados do presente modelo foram comparados com os de um modelo numérico semelhante publicado na literatura (GUO, 2000) e de um modelo analítico proposto por Flemings (FLEMINGS, 1974).

Tanto o modelo numérico encontrado na literatura como o modelo desse trabalho assumiram as seguintes hipóteses:

- Transporte de soluto apenas por difusão e de calor apenas por condução (não há convecção);
- Fluxo de calor e de difusão macroscópica são unidirecionais;
- Liga binária;
- As densidades e condutividades térmicas das fases são iguais e constantes;
- As linhas liquidus e solidus são retas.

No trabalho de Guo (GUO, 2000) são apresentados resultados para liga Pb - 10%Sn. Nas tabelas 5 e 6 estão as propriedades termofísicas utilizadas e as condições de solidificação consideradas para comparação.

Propriedade	Valor
Condutividade térmica - K (W / m°C)	18,55
Densidade - ρ (kg / m³)	10100
Calor específico - Cp (J / kg °C)	167
Entalpia de fusão - ΔH _f (J / kg K)	37600
Difusividade no líquido - D _L (m² / s)	1,0 . 10 ⁻⁹
Temperatura liquidus - T _f (K)	576,7
Coeficiente de redistribuição - k	0,31

Tabela 5 – Propriedades da liga Pb – 10%Sn.

Tabela 6 - Condições de solidificação utilizadas nos modelos (Pb-10%Sn). Sendo T (x,0) a temperatura inicial para todos os pontos da amostra; T (0,0) a temperatura inicial na base da amostra; R a taxa de resfriamento da amostra; G o gradiente térmico; L o comprimento total da amostra.

Condições de solidificação	
T (x,0) = T (0,0) + Gx	
T (0,0) = 577 K	
R = 0,0167 K/s	
G = 7000 K/m	
L = 0,004 m	

е

Nos resultados apresentados por Guo (GUO, 2000) foram consideradas como condições de contorno as temperaturas nas extremidades da amostra dadas pelas seguintes equações:

$$T_{(0,t)} = T_{(0,t)} - Rt$$
56
$$T_{(L,t)} = T_{(L,t)} - Rt$$
57

A figura 29 apresenta os resultados obtidos com o modelo elaborado no presente trabalho e os obtidos por Guo (GUO, 2000) para 600s de resfriamento. É possível observar que, tanto nos resultados de Guo (GUO, 2000) como nos resultados obtidos nesse trabalho, as posições nas quais a zona pastosa termina são as mesmas. Entretanto, as formas como as frações de líquido obtidas evoluem na região pastosa diferem.



Figura 29 – Perfil de fração de líquido e temperatura no instante 600 s (Pb-10%Sn).

A figura 30 mostra os resultados de perfis de concentração de soluto (Sn) no líquido para o instante 600s. É possível observar que os resultados obtidos no modelo construído nesse trabalho e aqueles obtidos por Guo (GUO, 2000) concordam perfeitamente.



Figura 30 – Perfil de concentração de soluto (Sn) no líquido no instante 600 s (Pb-10%Sn).

Outra referência utilizada para aferição do transporte de soluto por difusão para frente não plana é o modelo analítico proposto por Flemings (FLEMINGS, 1974). Neste modelo, considerou-se a macrodifusão através da zona pastosa,
difusão nula no sólido, estado-estacionário e impôs-se um perfil de temperatura linear deslocando-se com velocidade constante e conhecida ao longo de toda a zona pastosa. Conhecida a temperatura, é possível obter a concentração no sólido e no líquido da zona pastosa a partir do diagrama de fases. Esta concentração foi inserida na eq. 14, que então possibilitou o cálculo do perfil de fração de sólido através da zona pastosa. A eq. 14 foi obtida por Flemings (FLEMINGS, 1974) a partir das equações a seguir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L f_L \frac{\partial C_L}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = C_L (1 - k_0) \frac{\partial f_L}{\partial x} + f_L \frac{\partial C_L}{\partial t}$$
58
59

$$C_L = C_0 - \frac{D_L G}{m_L V}$$
 para $f_L = 1$

60

onde \bar{C} é a concentração média de soluto no elemento de volume analisado; D_L é a difusividade de soluto no líquido, f_L é a fração de líquido; C_L é a concentração no líquido; k₀ é o coeficiente de partição no equilíbrio; m_L é a inclinação da linha liquidus; V é a velocidade da interface sólido-líquido; e C_0 é a concentração inicial. Como solução das equações de 58 a 62, Flemings (FLEMINGS, 1974) obteve a equação abaixo:

$$C_{S} = k_{0}C_{0} \left\{ \frac{D_{L}G}{m_{L}VC_{0}(k_{0}-1)} + \left[1 - \left(\frac{D_{L}G}{m_{L}VC_{0}}\right) \cdot \left(\frac{k_{0}}{k_{0}-1}\right) \right] (1-f_{S})^{(k_{0}-1)} \right\}$$
61

Propriedade	Valor	
Coeficiente de resdistribuição no equilibrio - k ₀	0,75	
Difusividade do Fe no líquido $- D_L (m^2/s)$	1,8 * 10 ⁻⁸	
Inclinação na linha liquidus - m _L (°C / %massa)	-5,5	
Temperatura liquidus - T _f (K)	1413	
Concentração inicial de soluto - C ₀ (%massa)	0,2	
Velocidade da frente (m/s)	5,0 * 10 ⁻⁶	
Gradiente de temperatura (K/m)	50	

Tabela 7 – Condições de solidificação considerando o efeito de difusão macroscópica.

As condições de solidificação utilizadas neste caso estão apresentadas na tabela 7. O resultado da fração de sólido na zona pastosa segundo a eq. 14 é mostrado na figura 31 juntamente com o resultado segundo a equação de Scheil (eq. 6) e do modelo numérico para comparação. É possível observar que o modelo numérico concorda com o modelo proposto por Flemings (FLEMINGS, 1974), enquanto o resultado obtido com a equação de Scheil (eq. 6) difere dos demais, o que já era esperado, pois no modelo de Scheil a difusão macroscópica na zona pastosa não é considerada.



Figura 31 – Fração de sólido na zona pastosa.

O perfil de concentração de soluto no líquido na região pastosa e na região completamente liquida à frente da zona pastosa é mostrado na figura 32. Nesse gráfico é mostrado que a concentração de soluto na região da zona pastosa segue a composição da linha liquidus, como imposto ao modelo (FLEMINGS, 1974), e que na região completamente liquida à frente da zona pastosa o perfil de soluto segue a eq. 8 proposta por Tiller et al. (TILLER, et al., 1953), como esperado.



Figura 32 - Concentração de soluto na zona pastosa e região com somente líquido.

5.2.4 Transporte de soluto por convecção - Camada estagnada

O modelo de camada estagnada foi utilizado no presente modelo para se considerar, de forma aproximada, o efeito da convecção no transporte de soluto no líquido a frente da zona pastosa. A implementação deste modelo de camada estagnada também foi verificada através de comparação com os resultados do modelo analítico aproximado proposto por Favier (FAVIER, 1981) para uma interface sólido-líquido plana. Nesse trabalho Favier (FAVIER, 1981) propõe que a redistribuição de soluto nas condições mencionadas acima pode ser caracterizada pelo seguinte parâmetro:

$$\Delta = \frac{V\delta_{BPS}}{D_L}$$

62

onde V é a velocidade de avanço da interface, D_L é a difusividade de soluto no líquido e δ_{BPS} é a espessura da camada estagnada. Os resultados obtidos por Favier (FAVIER, 1981) para uma liga binária do sistema Sn-Ag, com propriedades apresentadas na tabela 8, estão comparados com os resultados do presente modelo na figura 33, mostrando uma boa concordância.

Tabela 8 – Condições de solidificação utilizadas para comparação do presente modelo com o proposto por Favier (FAVIER, 1981).

Propriedade	Valor	
Coeficiente de resdistribuição no equilibrio - k ₀	0,02	
Difusividade do soluto no líquido $- D_L (m^2/s)$	4,7 * 10 ⁻⁹	
Concentração inicial de soluto - C ₀ (%massa)	0,005	
Velocidade da frente (m/s)	9,72 * 10 ⁻⁶	
Gradiente de temperatura (K/m)	8500	



Figura 33 – Comparação do perfil de concentração relativa de soluto no sólido calculada pelo modelo de Favier (FAVIER, 1981) e pelo presente modelo para diferentes valores do parâmetro convectivodifusivo, Δ.

5.2.5 Modelagem matemática dos experimentos

O modelo construído nesse trabalho foi aplicado aos experimentos realizados, utilizando para isso as medidas de temperatura no silício (item 5.1.2) como condições de contorno nas extremidades do lingote. Tendo em vista que no experimento GA-100_D não foi possível obter as curvas de resfriamento no silício devido às falhas nos termopares, serão analisados somente os experimentos GA-100, G-100 e GA-130. As propriedades termofísicas do silício utilizadas nos cálculos estão na tabela 9. Os dados apresentados na tabela 9 para condutividade térmica (K) e calor específico (C_p) são os valores médios recomendados por Mills e Courtney (MILLS & COURTNEY, 2000) para o líquido. A densidade (ρ) é o valor médio recomendado para líquido no ponto de fusão.

Propriedade	Valor	
Condutividade térmica - K (W / m°C)	58,2	
Densidade - ρ (kg / m³)	2560	
Calor específico - Cp (J / kg °C)	968	
Entalpia de fusão - ΔH _f (J / kg)	1,787 x 10 ⁶	
Temperatura de fusão do silício puro - $T_f(^{\circ}C)$	1414	

Tabela 9 - Propriedades termofísicas do silício (MILLS & COURTNEY, 2000).

O SIGM que foi empregado nos experimentos é uma liga multicomponente. Entretanto, o elemento Fe é aquele em maior concentração (0,15%wt Fe – ver tabela 1). Desta forma, como uma primeira abordagem, aproximou-se o sistema real por uma liga binária Si-Fe. Na figura 34 é apresentado o diagrama de fases do sistema Si-Fe na região rica em silício (TANG & TANGSTAD, 2012). Nesse diagrama, Tang e Tangstad (TANG & TANGSTAD, 2012) apresentam a comparação dos seus resultados experimentais (círculos e triângulos) e análise termodinâmica (linhas contínuas) com dados de outros autores da literatura (quadrado, asterisco e linha tracejada).



Figura 34 – Diagrama de fases do sistema Si-Fe na região rica em silício (TANG & TANGSTAD, 2012).

As propriedades apresentadas do sistema Si-Fe utilizadas no modelo são apresentadas na tabela 10.

Propriedade	Valor	
Coeficiente de resdistribuição de soluto no equilibrio - k ₀	8,0 * 10 ⁻⁶	
Difusividade do Fe no líquido $- D_L (m^2/s)$	1,8 * 10 ⁻⁸	
Inclinação na linha liquidus - m _L (°C / %massa)	-5,003	
Concentração inicial de Fe - C ₀ (%massa) ¹	0,146	
Concentração de Fe no eutético Si-Fe (%massa)	42,375	
Temperatura liquidus da liga binária - T _f (°C)	1413,02	
Temperatura do eutético binário - T _{eu} (°C)	1202	

Tabela 10 – Propriedades do sistema binário Si-Fe (MARTORANO, et al., 2010).

(1). Valor obtido a partir de análise química da matéria-prima (Tabela 1)

A concentração média de soluto em uma dada posição da zona pastosa foi calculada considerando-se as composições do sólido e líquido, como mostrado abaixo:

$$C_M = C_S \varepsilon_S + C_L \varepsilon_L$$

No presente modelo foram considerados dois mecanismos importantes de transporte de soluto: difusão macroscópica na zona pastosa e camada estagnada e convecção severa no líquido externo à camada. Com intuito de entender a importância destes mecanismos para cada experimento, nas simulações apresentadas nos próximos itens, estes efeitos foram separados: inicialmente, considerou-se apenas a difusão de soluto (camada estagnada com espessura igual a extensão de líquido) e, posteriormente, os dois mecanismos.

A espessura da camada estagnada para cada experimento foi definida como um ajuste, para que o ponto de aumento abrupto no perfil de concentração de Fe gerado pelo modelo coincidisse com o ponto em que foi observado o primeiro intermetálico na microestrutura. As condições em que foram obtidos os resultados com a camada estagnada são mostradas na tabela 11.

Experimento	Experimento Numero de volumes Espessu da malha estagn		
GA-100	1000	4,5x10 ⁻⁴ 6,0x10 ⁻⁵ 3,67x10 ⁻³	
G-100	3000		
GA-130	1000		

Tabela 11 - Condições utilizadas no modelo para obter resultados com a camada estagnada.

Na figura 35 são mostrados resultados de posição e velocidade da interface entre a zona-pastosa e o líquido à frente e do gradiente de temperatura (G) nesta interface em função da posição no lingote para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 com e sem o efeito da convecção.

Nota-se que nos experimentos GA-100 (Figura 35 – a, b, c) e GA-130 (Figura 35 – g, h, i) a convecção não alterou sensivelmente o resultados. Por outro lado, no experimento G-100 (Figura 35 – d, e, f) as diferenças apresentadas nos resultados com e sem convecção foram importantes.

As curvas de velocidade da interface sólido-líquido nos experimentos GA-100 (Figura 35 – b) e GA-130 (Figura 35 – h) apresentam o mesmo comportamento geral: aumento progressivo até um ponto valor máximo e, em seguida, uma queda. A velocidade inicial da interface sólido-líquido nesses experimentos é de aproximadamente $3x10^{-6}$ m/s e atinge valores máximos de $6x10^{-6}$ e $8x10^{-6}$ m/s,

respectivamente. No experimento G-100 a velocidade da interface (Figura 35 – e) apresenta o mesmo comportamento geral para as duas condições estudadas (com e sem convecção): progressiva diminuição durante a solidificação. Porém, no caso sem convecção a velocidade da interface foi maior durante toda a solidificação do lingote. Nesse experimento a velocidade inicial da interface sólido-líquido é de aproximadamente $3,0x10^{-5}$ m/s sem convecção e $2,5x10^{-5}$ m/s com convecção.

O gradiente de temperatura no início dos experimentos GA-100 (Figura 35 – c) e GA-130 (Figura 35 – i) foram de aproximadamente 750 K/m. No experimento GA-100 o gradiente de temperatura manteve-se em torno desse valor para maior parte do lingote (~0,06m), enquanto no experimento GA-130 o gradiente de temperatura apresentou uma diminuição contínua. No experimento G-100 (Figura 35 - f) o gradiente de temperatura inicial foi de aproximadamente 1600 K/m no caso se convecção. Para o caso estudado sem convecção o gradiente de temperatura apresentou uma queda inicial e, em seguida, um aumentou até o final do experimento. Por outro lado, no caso com convecção o gradiente de temperatura apresentou diminuição durante toda a solidificação do lingote, sendo que iniciou com valores próximos a 4000 K/m.



Figura 35 – Resultados de tempo (a, d, g), velocidade da interface sólido-líquido (b, e, h) e gradiente de temperatura na interface (c, f, i) obtidos com o presente modelo para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130.

Na figura 36 são apresentados os perfis de temperatura e fração de sólido (ϵ_s) calculados pelo modelo em diferentes posições nos lingotes GA-100, G-100 e GA-130. Os perfis de temperatura mostrados para a base e o topo dos lingotes são as condições de contorno determinadas pelas temperaturas medidas no silício durante os experimentos. As temperaturas liquidus (T_f) e eutética (T_{eu}) do sistema Si-Fe também são indicadas nos gráficos. Além disso, são mostrados perfis para dois pontos internos no lingote que foram calculados pelo modelo. Esses resultados mostram um gradiente de temperatura positivo na direção do topo indicando uma solidificação direcional ascendente para todos os experimentos analisados. Os perfis de fração de sólido mostram a evolução da fração de sólido para diferentes pontos em função do tempo. De forma geral, é possível observar que sem a convecção o aumento da fração de sólido para alguns pontos ocorre ao longo de todo o período de analisado no experimento.



Figura 36 – Temperatura (a, c, e), fração de sólido (b, d, f) em função do tempo obtidos com o presente modelo para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 em três diferentes posições nos lingotes.

Na figura 37 são apresentados os perfis de temperatura, fração de sólido (ϵ_s) e concentração média de Fe (wt%) calculados pelo modelo em diferentes instantes de tempo para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 com e sem o efeito da convecção. Os perfis de temperatura para todos os experimentos (Figura 37 – a, d, g) não apresentaram significativas alterações com ou sem convecção. Os resultados de temperatura para os experimentos GA-100 (Figura 37 - a) e GA-130 (Figura 37 - g) são semelhantes como também foi mostrado na figura 19.

Comparando os resultados com e sem convecção dos perfis de fração de sólido em cada um dos experimentos (Figura 37 – b, e, h) notam-se diferenças importantes. Nos experimentos GA-100 (Figura 37 – b) e GA-130 (Figura 37 – h), no instante $1,0x10^4$ s (~166min) a fração de sólido aumenta abruptamente de zero para um nos casos com e sem convecção. No experimento GA-100 (Figura 37 - b) no instante $2,0x10^4$ s (~333min) o mesmo tipo de aumento abrupto é observado quando há convecção, enquanto sem convecção essa transição estende-se por uma parte do lingote. Essa diferença de comportamento pode ser usada como indicativo de formação de uma zona pastosa (transição gradual) ou interface sólido-líquido plana (transição na fração de sólido ocorre com características de interface sólido-líquido plana para todos os instantes mostrados (transição abrupta). Por outro lado, sem convecção é possível observar nesse experimento a formação de uma zona pastosa que se estende pela maior parte do lingote, embora a fração de sólido seja elevada.

No experimento GA-130 (Figura 37 - h) observa-se no instante 2,0x10⁴s (~333min) que a zona pastosa diminui de tamanho com o efeito da convecção. Além disso, a convecção alterou a posição na qual foi observado o início da formação da zona pastosa nos experimentos GA-100 (Figura 37 - b) e GA-130 (Figura 37 - h). No experimento G-100 (Figura 37 - e) não foi observada a formação de uma região pastosa na presença de convecção. Nesse experimento o modelo foi interrompido quando a interface atingiu 0,08m devido a instabilidades numéricas.

Como no resultado da fração de sólido, os perfis de concentração média de Fe (Figura 37 – c, f, i) para cada um dos experimentos apresentaram diferenças importantes quando comparados os resultados com e sem convecção. Nestes perfis de concentração para o caso com convecção, é possível notar a formação de uma região do lingote com baixos teores. A extensão dessa região variou entre os experimentos: GA-100 até 0,07m, G-100 até 0,08 (todo o sólido) e GA-130 até 0,05m. Após essa região com baixos teores, a concentração média de Fe aumenta abruptamente. Nos perfis sem a convecção, observa-se o mesmo comportamento geral. Entretanto, na região de baixos teores a concentração é maior que no caso com convecção e, além disso, essa região tem extensão muito menor que no caso com convecção.



Figura 37 – Temperatura (a, d, g), fração de sólido (b, e, h) e concentração média (c, f, i) obtidos com o presente modelo para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 em três diferentes instantes de tempo.

6 Discussão

6.1 Macroestrutura e macrossegregação

As macrografias apresentadas no item 5.1.3 apresentam grãos colunares na direção vertical, sendo essa uma estrutura típica de solidificação direcional. Além disso, tendo em vista o gradiente de temperatura positivo no sentido do topo, é possível dizer que a solidificação ocorreu essencialmente na direção vertical no sentido do topo (ascendente) o que explica a direção dos grãos colunares.

No lingote do experimento G-100 é possível observar um número maior de grãos que nos lingotes dos experimentos GA-100 e GA-130, sendo que entre esses experimentos não é possível observar diferença clara no tamanho e número de grãos para uma dada altura.

A taxa de resfriamento imposta durante a solidificação pode ser aproximada pelo produto entre o gradiente de temperatura e a velocidade da frente de solidificação Na figura 38 são mostradas as curvas de taxa de resfriamento para os três experimentos analisados, onde se observa que nos experimentos GA-100 e GA-130 esta taxas são essencialmente iguais. Por outro lado, a taxa de resfriamento no experimento G-100 é maior que nos demais devido ao uso de grafite de alta densidade como fundo do cadinho (ver item 6.2). A maior taxa de resfriamento imposta no experimento G-100 contribui para formação de um número maior de grãos e, assim, diminuição do tamanho. Para o cálculo da taxa de resfriamento foram utilizados os valores de gradiente de temperatura e velocidade da interface sólido-líquido com convecção.



Figura 38 – Taxa de resfriamento (G*v) para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 em função da posição nos lingotes.

As características da macroestrutura observadas nesse trabalho são similares às descritas por Yuge et al. (YUGE, et al., 2004). Nessa descrição Yuge et al. (YUGE, et al., 2004) dividiram a macroestrutura essencialmente em quatro regiões com relação ao aspecto dos grãos: colunares, interface colunar/quase-colunar, quase-colunar e dendritica. Essa descrição pode ser aplicada à macroestrutura observada principalmente nos lingotes GA-100 e GA-130. Além disso, no ponto considerado como interface colunar/quase-colunar foi observado por Yuge et al. (YUGE, et al., 2004) e Kuroda e Saitoh (KURODA & SAITOH, 1979) que houve o início da formação de uma estrutura celular. Assim, a observação do primeiro intermetálico na microestrutura dos lingotes obtidos no presente trabalho no ponto dessa transição poderia estar relacionada à formação de células ou dendritas.

Os resultados de microestrutura obtidos nos experimentos GA-100 e G-100 mostram evidências de macrossegregação de soluto para o topo do lingote. No experimento G-100 o acúmulo de impurezas ocorreu no perímetro do lingote. Tendo em vista que a macro e microestrutura apresentadas são do centro do lingote, não é possível observar a formação de intermetálicos na sua microestrutura. No experimento GA-130 obteve-se uma região sem a presença de intermetálicos, o que indica redução nos teores de soluto naquela região. Entretanto, essa região estendese por uma parte relativamente pequena do lingote. No experimento GA-100_D não

foi observa uma região com ausência de intermetálicos e, assim, não é possível afirmar que há evidências de macrossegregação.

6.2 Efeito das variáveis experimentais

Na figura 39 são mostradas as curvas de velocidade da interface sólidolíquido em função da posição desta interface no lingote para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 com convecção. É possível notar que no experimento G-100 a velocidade da interface é maior que nos outros experimentos até aproximadamente 0,03m, sendo que a partir desse ponto passa a ser a menor velocidade entre os três experimentos.

As velocidades da interface nos experimentos GA-100 e GA-130 são muito próximas até 0,05 m, o que pode ser explicado pelas condições experimentais semelhantes (cadinho de grafite-argila). A partir desse ponto a velocidade da interface no experimento GA-130 aumenta levemente enquanto no experimento GA-100 a velocidade diminui.



Figura 39 – Velocidade da interface para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 em função da posição do lingote.

A velocidade da interface sólido-líquido observada para os três experimentos analisados nesse trabalho estão abaixo de 10 μ m/s. Os trabalhos encontrados na literatura mostraram intensa macrossegregação de solutos durante a solidificação direcional de silício com velocidades de 5 e 10 μ m/s (MARTORANO, et al., 2011), 15

µm/s (YUGE, et al., 2004) e 17 µm/s (KURODA & SAITOH, 1979). Assim, de forma geral, nos experimentos realizados nesse trabalho a velocidade da interface foi adequada para obtenção de intensa macrossegregação.

A variação da velocidade entre o experimento G-100 e os demais tem como principal origem a alteração no material da base do cadinho. No experimento G-100 o material utilizado na base foi grafite de alta densidade, enquanto nos demais experimentos o material foi grafite-argila. As propriedades de cada um dos materiais estão mostradas tabela 12.

Propriedade	Grafite-argila	Grafite de alta densidade
Condutividade térmica - K (W / m°C)	5	93
Densidade - ρ (kg / m³)	1720	1800
Calor específico - Cp (J / kg °C)	1615	710
Difusividade térmica - α (m ² /s)	1,8x10 ⁻⁶	7,3x10 ⁻⁵

Tabela 12 – Propriedade termofísicas da grafite-argila e grafite de alta densidade.

A resistência ao fluxo de calor imposta pela base do cadinho para cada material foi calculada usando a equação a seguir.

$$R_t = \frac{\Delta x}{K}$$

64

onde R_t é a resistência total ao fluxo de calor, Δx é a espessura da base do cadinho (0,03m) e K é a condutividade térmica do material. A resistência ao fluxo de calor imposta pela base do cadinho de grafite-argila (Rt = 6x10⁻³ m²K/W) é cerca de 18 vezes maior que no cadinho de grafite de alta densidade (Rt = 3,2x10⁻⁴ m²K/W).

A figura 40 mostra o gradiente de temperatura na interface sólido-líquido ao longo do lingote durante a solidificação nas simulações com convecção. O gradiente de temperatura no experimento GA-130 é o menor entre os experimentos e deve-se ao aumento na altura do lingote. O gradiente de temperatura obtido no experimento G-100 é o maior entre os experimentos e deve-se a maior taxa de resfriamento

imposta nesse experimento e a manutenção da programação de temperaturas no forno.



Figura 40 – Gradiente de temperatura para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 em função da posição do lingote.

6.3 Previsão da macrossegregação pelo modelo matemático

A figura 37 (c, f, i) mostra os perfis finais de concentração de Fe obtidos com o modelo matemático para os casos com e sem a convecção nos experimentos GA-100, G-100 e GA-130. Os perfis mostrados evidenciam o efeito da convecção em acentuar a macrossegregação na solidificação direcional em todos os experimentos. A convecção tende a homogeneizar o soluto no líquido à frente da interface sólidolíquido tendo como caso limite o modelo de Scheil para interface plana mostrado no item 3.1.2.2.

Os resultados do modelo mostram que considerando somente o efeito da difusão macroscópica ocorre a formação de uma zona pastosa (Figura 37 - b, e, f) e um aumento abrupto da concentração média de Fe (Figura 37 - c, f, i) em posições próximas da base dos lingotes. Portanto, somente o efeito da difusão macroscópica não seria suficiente para promover a macrossegregação com a intensidade que as evidências experimentais mostram.

É possível observar que a convecção apresentou um efeito maior na macrossegregação no experimento G-100 (maior diferença entre os resultados com e sem convecção), enquanto no experimento GA-130 esse efeito foi o menor. No

experimento GA-130, além de um efeito menor de convecção, foi observado também o menor gradiente de temperatura (Figura 40).

A fim de verificar qual efeito foi predominante no resultado desse experimento, foi obtido um resultado com o modelo utilizando a mesma camada de difusão utilizada para o experimento GA-100 (4,5x10⁻⁴m), que é mostrado na figura 41. É possível observar que com a mesma camada de difusão utilizada para o GA-100 o resultado do perfil de concentração de Fe seria intermediário aos obtidos no experimento GA-100 e no GA-130 com camada de 3,67x10⁻³m. Assim, é possível dizer que tanto a diminuição do gradiente como uma possível alteração na convecção tiveram impactos no resultado do experimento GA-130.



Figura 41 – Perfis de concentração para o experimento GA-130 com diferentes espessuras de camada estagnada de difusão.

Na figura 42 são mostrados perfis de concentração de ferro para diferentes condições para o experimento GA-100, sendo que as curvas do modelo matemático foram obtidas considerando a convecção. Para efeito de comparação é mostrada a curva obtida com a equação de Scheil (eq. 6), aplicando o coeficiente de partição no equilíbrio e a concentração inicial (Tabela 10). É apresentada também uma curva obtida pela equação de Scheil modificada pelo coeficiente efetivo, que foi calculado a partir da velocidade instantânea obtida com o modelo, a espessura da camada utilizada (4,5x10⁻⁴m) e a eq. 10 definida por Burton et al. (BURTON, et al., 1953). É possível observar que há concordância entre os perfis obtidos no modelo

matemático do presente trabalho e os modelos analíticos mostrados na literatura para o caso da frente plana até aproximadamente 0,055m.

Em aproximadamente a 0,075m da base do lingote, a curva obtida no presente modelo mostra um aumento abrupto da concentração de soluto. A curva de fração de sólido para esse experimento mostra que a partir desse ponto tem inicio a formação de uma região pastosa. Assim, o aumento abrupto da concentração no ponto 0,075m está possivelmente associado à formação dessa região pastosa.





As espessuras das camadas estagnadas aplicadas ao modelo para os três experimentos analisados foram obtidas de forma que os perfis finais de concentração de Fe obtidos no modelo fossem representativos dos resultados experimentais, ou seja, de forma que o aumento abrupto de concentração de soluto obtido no modelo ocorresse no mesmo ponto de surgimento de intermetálicos observados na microestrutura do lingote.

De acordo com Favier (FAVIER, 1981), sob uma condição de interface sólidolíquido plana a macrossegregação está relacionada ao parâmetro delta (Δ) mostrado na eq. 62, sendo que ocorre intensa macrossegregação quando Δ =1 (Figura 33). Utilizando um valor médio da velocidade da interface sólido-líquido para o experimento GA-100 (4,0x10⁻⁶ m/s), o valor da difusividade de ferro no silício (Tabela 10) e Δ =1, a espessura da camada estagnada seria 4,5x10⁻³ m, ou seja, uma ordem de grandeza maior que a utilizada para obter os resultados apresentados para esse experimento. Utilizando os mesmos dados de velocidade e difusividade, e a espessura utilizada para gerar os resultados, o valor de delta obtido seria 0,1.

Foi gerado um resultado com o modelo para o experimento GA-100 com uma camada de espessura 4,5x10⁻³ m, ou seja, Δ =1, e está apresentado na figura 43. Para comparação são apresentadas as curvas de Scheil e Scheil modificado também com pelo coeficiente efetivo utilizando Δ =1 e a eq. 10 definida por Burton et al. (BURTON, et al., 1953).

É possível observar que os perfis obtidos no modelo desse trabalho e aquele obtido com a equação de Scheil modificado apresentam concordância até aproximadamente 0,055m. A partir desse ponto, pelo modelo desse trabalho o perfil de concentração apresenta um aumento abrupto da concentração de soluto, que pode estar associado à formação de uma zona pastosa como mostra o perfil de fração de sólido na figura 43.

A diferença entre o modelo de Scheil modificado com Δ =1 e o de Scheil puro justifica-se pelo fato de que não é possível tornar totalmente homogêneo o líquido com a espessura da camada igual a 4,0x10⁻³m.



Figura 43 – Perfis de concentração para o experimento GA-100 e para o caso de Scheil modificado com parâmetro delta igual a 1.

6.4 Estabilidade da interface sólido-líquido

O item anterior mostra evidências a partir dos resultados obtidos com o modelo matemático do presente trabalho que o aumento abrupto observado nos

perfis de concentração média de Fe pode estar associado à formação de uma zona pastosa, ou seja, a desestabilização da interface sólido-líquido plana. Para avaliar a estabilidade desta interface será considerado o critério do super-resfriamento constitucional proposto inicialmente por Tiller et al. (TILLER, et al., 1953). Flemings (FLEMINGS, 1974) sugere a equação 65 como critério de super-resfriamento constitucional:

$$\frac{G}{V} \ge -\frac{m_L C_S (1-k_0)}{k_0 D_L}$$

65

onde G é o gradiente de temperatura, V é a velocidade da interface sólido-líquido, C_S é a concentração de Fe no sólido na interface sólido-líquido, k_0 é o coeficiente de partição no equilíbrio e D_L é a difusividade de soluto no líquido.

Na figura 44 são mostradas as curvas da relação G/V para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 calculadas a partir dos dados obtidos no modelo matemático do presente trabalho. É possível observar que, para os experimentos GA-100 e GA-130, essa relação é essencialmente a mesma até aproximadamente 0,02m. Porém, a partir desse ponto no experimento GA-130 o valor dessa relação diminui e permanece menor que no experimento GA-100. No experimento G-100, o valor inicial de G/V é essencialmente o mesmo dos outros experimentos até aproximadamente 0,02m, sendo que após esse ponto se torna o maior valor durante todo o experimento.

É possível observar na figura 44 que para os experimentos GA-100 e G-100 os valores da relação G/V foi maior que 1,0x10⁻⁸ K.s/m² enquanto para o experimento GA-130 aproximadamente a partir de 0,04m a relação G/V fica abaixo de 1,0x10⁻⁸ K.s/m². Os valores encontrados na literatura para relação G/V abaixo dos quais foram encontradas evidências de desestabilização da interface sólido-líquido plana foram: de 2,0x10⁻⁸ K.s/m² (MARTORANO, et al., 2010); 1,2x10⁻⁸ K.s/m² (KURODA & SAITOH, 1979); e 6,7x10⁻⁷ K.s/m² (YUGE, et al., 2004). Assim, de forma geral, os valores da relação G/V obtidos nos experimentos GA-100 e G-100 propiciariam condições para uma interface plana, enquanto no experimento GA-130 ocorreria a desestabilização a partir da posição 0,04m.



Figura 44 – Gradiente / Velocidade (G/v) para os experimentos GA-100, G-100 e GA-130 em função da posição do lingote.

A figura 45 mostra um gráfico com a relação G/V, o perfil de concentração média de ferro e uma curva com o cálculo do termo do lado direito da eq. 65 (critério de super-resfriamento constitucional) para o experimento GA-100. Para o cálculo do critério do super-resfriamento constitucional (SRC) foi utilizado o valor C_S na interface sólido-líquido obtido no modelo matemático do presente trabalho.

E possível observar na figura 45 que entre 0,05 e 0,06m a relação G/V do experimento GA-100 torna-se menor que o critério SRC, ou seja, a partir desse ponto a interface sólido-líquido poderia não ser plana. Nesse ponto, foi observado um desvio no perfil de concentração obtido no modelo desse trabalho com relação ao modelo analítico de Scheil (Figura 42), que possivelmente está associado a esta desestabilização da interface. Além disso, esse é o mesmo ponto no qual foi observado o surgimento de uma zona pastosa para o caso de comparação com a equação de Scheil modificado com o parâmetro Δ =1, mostrado na figura 43. Porém, observa-se o aumento abrupto da concentração média de ferro apenas entre 0,07 e 0,08m.



Figura 45 – Gradiente / Velocidade (G/v) obtida no experimento e calculada a partir do critério do super-resfriamento constitucional e perfil de concentração média de ferro para o experimento GA-100.

Os perfis de fração de sólido foram utilizados para indicar a formação de uma zona pastosa: a interface é considerada plana quando a transição da fração de sólido de zero para um ocorre de forma abrupta; por outro lado, quando essa transição ocorre de forma gradual, tem-se uma zona pastosa.

Na figura 46 são mostradas as curvas de fração de sólido e concentração média de Fe para os instantes que a interface sólido-líquido passa pelos pontos entre 0,05 e 0,07m. É possível observar que quando a interface sólido-líquido atinge aproximadamente 0,06m (t=1,9x10⁻⁴s) há a formação de uma zona pastosa com espessura de ~0,003m (3mm). Também são mostradas na figura 46 curvas de fração de sólido, concentração média e concentração de Fe no líquido para o t=5,0x10⁻⁴s. Nesse instante a zona pastosa estende-se desde 0,075m até o final do lingote, embora a fração de líquido seja pequena. Com a formação de uma zona pastosa com pequenas frações de líquido, o fluxo de espécies químicas é muito restrito e, assim, a concentração média de cada volume é pouco alterada com a progressão da solidificação. Dessa forma, a concentração de soluto no líquido aumenta até atingir a concentração eutética (concentração de soluto no líquido no instante t=5,0x10⁻⁴s atingiu a concentração eutética). O aumento abrupto da concentração média no instante t=5,0x10⁻⁴s está relacionado a esse fator. As oscilações mostradas nas curvas têm origem numérica. Por outro lado, quando a zona pastosa formada não é extensa, o transporte de soluto por difusão é suficiente para reduzir a concentração no líquido e permitir a completa solidificação sem apresentar aumento abrupto de composição, o que possivelmente ocorreu entre 0,06m e 0,075m para o experimento GA-100.



Figura 46 – Perfis de fração de sólido e concentração média de ferro para o experimento GA-100.

Os resultados observados nas figuras 45 e 46 mostram que desde o início da desestabilização da interface sólido-líquido os resultados de concentração média de Fe desviam daqueles previstos pela condição plana (Figura 42).

Para os três experimentos analisados com a aplicação do modelo matemático foi observado que com a convecção a interface sólido-líquido permaneceu com uma condição plana por uma extensão maior no lingote (Figura 37 – b, e, h) quando comparada com o caso sem convecção.

O efeito estabilizador da convecção também foi observado experimentalmente por Tewari e Chopra (TEWARI & CHOPRA, 1992) para solidificação direcional com velocidade constante. Entretanto, Tewari e Chopra (TEWARI & CHOPRA, 1992) não explicitaram os motivos pelos quais a interface sólido-líquido torna-se mais estável na presença de convecção. Os resultados obtidos a partir do modelo construído nesse trabalho mostram que com a presença de convecção, o soluto é distribuído de líquido, evitando regiões forma homogênea no com super-resfriamento constitucional e, consequentemente, a desestabilização da interface por esse critério.

Na figura 47 é possível observar que para todo o lingote a relação G/V no experimento G-100 permanece acima do critério do super-resfriamento

constitucional calculado e, portanto, por esse critério a interface sólido-líquido seria mantida plana. Os resultados de fração de sólido para esse experimento considerando o efeito da convecção (Figura 37-e) mostram a transição de fração de sólido igual a 1 para zero ocorre de forma abrupta. Esses resultados mostram evidências de que a interface sólido-líquido nesse experimento permaneceu plana.





Na figura 49 é possível observar que aproximadamente na posição 0,05m a relação G/V para o experimento GA-130 passa a ser menor que do critério do superresfriamento constitucional calculado e, portanto, por esse critério a interface sólidolíquido não seria mantida plana a partir desse ponto. Os resultados de fração de sólido para esse experimento considerando o efeito da convecção (Figura 37-h) mostram a formação de uma zona pastosa a partir da posição 0,05m que estende-se até aproximadamente a posição 0,08m. Nesse ponto, foi observado um aumento abrupto no perfil de concentração de Fe obtido no modelo desse trabalho. Além disso, as micrografias apresentadas na figura 24, mostram a presença de compostos intermetálicos na microestrutura do material a partir da posição 0,05m. Esses resultados indicam que a interface sólido-líquido a partir da posição 0,05m não seria plana.



Figura 48 – Gradiente / Velocidade (G/v) obtida no experimento e calculada a partir do critério do super-resfriamento constitucional e perfil de concentração média de ferro para o experimento GA-130.

6.5 Origem da convecção natural

De forma geral, a convecção natural é causada por efeitos térmicos e constitucionais (concentração de soluto) na densidade do líquido, ou seja, as diferenças na densidade do líquido causadas por diferença de temperatura e / ou diferença de composição. Na literatura podem ser encontradas duas principais fontes para o surgimento da convecção natural na solidificação direcional vertical ascendente (AHMAD, et al., 1998).

O primeiro caso de convecção natural é quando o soluto da liga em estudo diminui a densidade do líquido e o coeficiente de partição é menor que 1 (k_0 <1). Nesse caso o líquido próximo à interface tem densidade menor que o líquido que está no topo da amostra devido à maior concentração de soluto próximo à interface. Assim, o líquido no topo tende a descer por ação da gravidade e, portanto, estabelece uma corrente de convecção.

No caso desse trabalho, o Fe (soluto) aumenta a densidade do silício líquido (DUMAY & CRAMB, 1995). Assim, sob esse aspecto o líquido no experimento desse trabalho teria uma condição estável tendo em vista a solidificação direcional ascendente. Além do aspecto constitucional, tem-se na solidificação direcional vertical ascendente um gradiente positivo de temperatura. Em temperaturas mais elevadas o líquido tem menor densidade e está no topo do lingote. Assim, sob o aspecto térmico o líquido também está em uma condição estável. O segundo caso de formação de convecção natural é observado em experimentos com gradientes de temperatura ou de composição na direção transversal. Nesse caso o líquido teria diferentes densidades nessa direção, o que levaria a criação de correntes de convecção natural. Essa é a condição que mais provavelmente explica a existência de convecção natural nos experimentos desse trabalho.

Na figura 49 são mostradas curvas de temperaturas obtidas no silício e curvas dos termopares de monitoramento da lateral da câmara do forno para o experimento GA-100. É possível observar que as temperaturas medidas nos termopares de monitoramento são maiores que as temperaturas no centro do lingote. Essa diferença de temperatura pode estabelecer uma diferença de temperatura no interior do metal que resultaria em um gradiente de densidade na direção transversal à direção de avanço da interface. Essa diferença de temperatura a responsável pela origem da convecção natural nos experimentos.

No caso do silício a diferença de densidade em função da temperatura pode ser descrita pela seguinte equação (MILLS & COURTNEY, 2000):

$$\rho = \rho^m - 0,30\Delta T \tag{66}$$

sendo ρ^m a densidade no ponto de fusão (2560 kg/m³) e ΔT a diferença de temperatura entre a temperatura do líquido e a temperatura de fusão do silício. Considerando que a temperatura máxima que o silício na lateral do cadinho atinja 1600°C a densidade seria de 2504,2 kg/m³.

É possível observar nas figuras 46, 47 e 48 que para o experimento G-100 a diferença de temperatura é consideravelmente maior que nos experimentos GA-100 e GA-130. Isso poderia explicar o maior impacto da convecção no perfil final de soluto mostrado na figura 37. Essa convecção mais intensa refletiu-se na utilização de uma camada estagnada com espessura uma ordem de grandeza menor no experimento G-100 que no experimento GA-100.

Por outro lado, as figuras 49 e 51 mostram que a diferença de temperaturas transversais apresentadas nos experimentos GA-100 e GA-130 são da mesma ordem e a camada de difusão utilizada no experimento GA-130 foi uma ordem de grandeza maior que no experimento GA-100. Tendo em vista que no experimento

GA-130 a quantidade de material no cadinho foi consideravelmente maior (25%), a mesma diferença de temperatura poderia ter causado uma intensidade de convecção menor no experimento GA-130.



Figura 49 – Evolução de temperaturas no silício e dos termopares de monitoramento da lateral da câmara do forno durante o experimento GA-100.



Figura 50 – Evolução de temperaturas no silício e dos termopares de monitoramento da lateral da câmara do forno durante o experimento G-100.



Figura 51 – Evolução de temperaturas no silício e dos termopares de monitoramento da lateral da câmara do forno durante o experimento GA-130.

7 Conclusões

As seguintes conclusões podem ser destacadas do presente trabalho:

- Observam-se evidências, baseadas na presença de intermetálicos, de uma intensa macrossegregação de soluto nos lingotes obtidos com altura de 100mm e cadinhos de grafite-argila (GA-100) e grafite (G-100). No lingote obtido com cadinho de grafite-argila e altura de 130mm (GA-130) há evidências de macrossegregação apenas em ~35% do lingote.
- A macroestrutura dos lingotes obtidos nos experimentos consiste de grãos colunares, alinhados aproximadamente na direção de extração de calor, com contornos que se tornam serrilhados a partir de uma determinada posição dependente das condições experimentais.
- O aparecimento dos contornos serrilhados coincide com o aparecimento de intermetálicos na microestrutura dos lingotes.
- Com relação ao experimento GA-100, a região sem a presença de intermetálicos na estrutura aumentou com a troca de material na base do cadinho para 100mm no experimento G-100, e diminuiu para 40mm no experimento GA-130 com o aumento da altura do lingote e para 0mm no experimento GA-100_D com o desligamento do forno.
- A partir do ajuste da espessura da camada estagnada de difusão, o modelo matemático criado e implementado nesse trabalho é capaz de indicar a posição do lingote onde se observa experimentalmente o aparecimento de intermetálicos.
- Os resultados do modelo matemático implementado no presente trabalho mostram que o transporte de soluto apenas por difusão macroscópica não é capaz de reproduzir corretamente a posição de aparecimento dos intermetálicos ao longo dos lingotes, sendo necessário incluir o efeito de convecção.
- O modelo matemático criado e implementado nesse trabalho mostra a formação da zona pastosa a partir de uma interface sólido-líquido plana durante a solidificação, indicando que esta formação está associada a um aumento abrupto de concentração de soluto, reduzindo a macrossegregação final.

 Os resultados do modelo matemático mostram que o efeito da convecção estabiliza a interface sólido-líquido plana, induzindo a uma maior macrossegregação e deslocando a formação de intermetálicos para regiões mais próximas ao topo dos lingotes.

8 Bibliografia

AHMAD, N. et al., 1998. Numerical Simulation of Macrosegregation: a Comparison between Finite Volumes Method and Finite Element Method - Predictions and a Confrontation with Experiments. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Volume vol. 29A, pp. 617-630.

BOETTINGER, W. J. et al., 2000. SOLIDIFICATION MICROSTRUCTURES: RECENT DEVELOPMENTS, FUTURE DIRECTIONS. *Acta Materialia*, Volume 48, pp. 43-70.

BURTON, J. A., PRIM, R. C. & SLICHTER, W. P., 1953. The Distribution of Solute in Crystals Grown from Melt. Part I. Theoretical. *The Journal of Chemical Physics*, Novembro, Volume 21, pp. 1987 - 1991.

CLYNE, T. W. & KURZ, K., 1981. Solute Redistribution during Solidification with Rapid Solid State Diffusion. *Metallurgical Transactions A*, Junho, Volume 12A, pp. 965-971.

CORIELL, S. R. et al., 1994. Morfological stability of a binary alloy during directional solidification: initial transient. *Journal of Crystal Growth*, December, Volume 140, pp. 139-147.

CORIELL, S. R., HURLE, D. T. & SEKERKA, R. F., 1976. Interface stability during crystal growth: the effect of stirring. *Journal of Crystal Growth*, Volume 32, pp. 1-7.

DUMAY, C. & CRAMB, A. W., 1995. Density and Interfacial Tension of the Liquid Fe-Si Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Volume vol. 26B, pp. 173-176.

FAVIER, J. J., 1981. Macrosegregation II - A comparative studies of theories. *Acta Metallurgica*, Volume Vol. 29, pp. 205-214.

FAVIER, J. J., 1981. Macrosegregation-I Unified Analysis during non-steady state solidification. *Acta Metallurgica*, January, Volume Vol.29, pp. 197-204.

FLEMINGS, M. C., 1974. Solidification Processing. s.l.:McGraw-Hill.

GANESAN, S. & POIRIER, D. R., 1990. Conservation of Mass and Momentum for the Flow of Interdendritic Liquid during Solidification. *Metallurgical Transactions B*, February, Volume 21B. GARANDET, J. P., 2007. New determinations of diffusion coefficients for various dopants in liquid silicon. *International Journal of Thermophysics*, Agosto, Volume Vol. 28, pp. 1285-1303.

GARCIA, A., 2001. Solidificação - Fundamentos e aplicações. Campinas: Editora da Unicamp.

GLICKSMAN, M. E., 2011. Principles of solidification. New York: Springer.

GOETZBERGER, A., KNOBLOCH, J. & VOSS, B., 1994. Crystalline Silicon Solar Cells. Stuttgart: John Willey & Sons Ltd..

GUO, J., 2000. Three-dimensional finite element simulation of transport phenomena in alloy solidification, University of Iowa: s.n.

HAUNG, W., INATOMI, Y. & KURIBAYASHI, K., 1997. Initial transient solute redistribution during directional solidification with liquid flow. *Journal of Crystal Growth*, May, Volume 182, pp. 212-218.

HURLE, D. T., 1969. Interface stability during the solidification of a stirred binary-alloy melt. *Journal of Crystal Growth*, Volume 5, pp. 162-166.

HURLE, D. T., JAKEMAN, E. & WHEELER, A. A., 1982. Effect of solutal convectin on the morfological stability of a binay alloy. *Journal of Crystal Growth*, Volume 58, pp. 163-179.

KIPP, S., ZOLLNER, M., OTT, O. & BECKER, K. D., 2004. Reactivity and transport in the system Fe-Si. *Solid State Ionics*, Volume 172, pp. 407-412.

KURODA, E. & SAITOH, T., 1979. Growth and Characterization of Polycrystalline Silicon ingots from Metallurgical Grade Source Material. *Journal of Crystal Growth*, Volume vol. 47, pp. 251-260.

KVANDE, R., MJOS, O. & RYNINGEN, B., 2005. Growth rate and impurity distribution in multicrystalline silicon for solar cell. *Materials Science and Engineering A*, pp. 545-549.

MARTORANO, M. A., 2011. Solidificação de Metais e suas Ligas. São Paulo: s.n.

MARTORANO, M. A., FERREIRA NETO, J. B., OLIVEIRA, T. S. & TSUBAKI, T. O., 2010. Macrosegregation of Impurities in Directionally Solidified Silicon. *Metallurgical and Materials Transactions A*.

MARTORANO, M. A., FERREIRA NETO, J. B., OLIVEIRA, T. S. & TSUBAKI, T. O., 2011. Refining of Metallurgical Silicon by Directional Solidification. *Materials Science and Engineering B*, Fevereiro, Volume 176, pp. 217-226. MILLS, K. C. & COURTNEY, L., 2000. Thermophysical properties of silicon. *ISIJ International*, pp. S130-S138.

MÜLLER, A., 2002. Solidificação e Análise Térmica de Metais. s.l.:Editora da UFRGS.

MULLINS, W. W. & SEKERKA, R. F., 1964. Stability of a Planar Interface During Dolidification of a Dilute Binary Alloy. *Journal of Applied Physics*, Volume 35, pp. 444-451.

NI, J. & BECKERMANN, C., 1991. A Volume-Averaged Two-Phase Model for Transport Phenomena during Solidification. *Metallurgical Transactions B*, June, Volume 22B, pp. 349-361.

OLIVEIRA, T. S., 2008. *Refino de silício por solidificação direcional.* São Paulo: s.n.

PATANKAR, S. V., 1980. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow.* s.l.:Taylor&Francis.

RAPPAZ, M. & THÉVOZ, P., 1987. Solute Diffusion Model for Equiaxed Dendritic Growth. *Acta Metallurgica*, Volume 7, pp. 1487-1497.

SCHNEIDER, M. C. & BECKERMANN, C., 1995. Formation of Macrosegregation by Multicomponent Thermosolutal Convection during the Solidification of Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Setembro, Volume 26A, pp. 2373 - 2388.

SCHNEIDER, M. C. et al., 1997. Modeling of Micro- and Macrosegregation and Freckle Formation in Single-Crystal Nickel-Base Superalloy Directional Solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Julho, Volume 28A, pp. 1517 - 1531.

SHARP, R. M. & HELLAWELL, A., 1970. Solute Distribution at Non-Planar, Solid-Liquid Growth Fronts I. Steady-State conditions. *Journal of Crystal Growth*, Volume 6, pp. 253-260.

SHARP, R. M. & HELLAWELL, A., 1970. Solute Distribution at Non-Planar, Solid-Liquid Growth Fronts II. Steady-State and Transient Conditions: no Liquid Stirring. *Journal of Crystal Growth*, Volume 6, pp. 334-340.

SHARP, R. M. & HELLAWELL, A., 1970. Solute Distribution at Non-Planar, Solid-Liquid Growth Fronts III. With Convective Mixing in the Liquid. *Journal of Crystal Growth*, Volume 8, pp. 29-32.
SMITH, V. G., TILLER, W. A. & RUTTER, J. W., 1955. A Mathematical Analysis of Solute Redistribution During Solidification. *Canadian Journal of Physics*, Volume vol. 33, pp. 723-745.

TANG, K. & TANGSTAD, M., 2012. A thermodynamic description of the Si-rich Si-Fe system. *Acta Metallurgica Sinica - English Letters*, Agosto, Volume Vol. 25, pp. 249-255.

TEWARI, S. N. & CHOPRA, M. A., 1992. Break-drown of a planar liquid-solid interface during directional solidification; influence of convection. *Journal of Crystal Growth*, Volume 118, pp. 183-192.

TEWARI, S. N., SHAH, R. & CHOPRA, M. A., 1993. Thermosolultal convection and macrosegregation caused by solute rejection at cell/dentrite tips. *Metallurgical and Materials Transactions A*, July, Volume Vol. 24A, pp. 1661-1669.

TILLER, W. A., JACKSON, K. A., RUTTER, J. W. & CHALMERS, .., 1953. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals,. *Acta Metallurgica*,, 1(p. 428-437).

WANG, C. Y. & BECKERMANN, C., 1993. A Multiphase Solute Diffusion Model for Dendritic Alloy Solidification. *Metallurgical Transactions A*, Volume 24A, pp. 2787-2802.

WODITSCH, P. & KOCH, W., 2002. Solar grade silicon feedstock supply for PV industry. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72(p. 11-26, 2002).

YUGE, N., HANAZAWA, K. & KATO, Y., 2004. Removal of Metal Impurities in Molten Solicon by Directional Solidification with Electron Beam Heating. *Materials Transactions*, Volume vol. 45, pp. 850-857.