

# MACROSSEGREGAÇÃO NA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL TRANSIENTE DE SILÍCIO METALÚRGICO

Moysés Leite de Lima <sup>1</sup>  
Marcelo Aquino Martorano <sup>2</sup>  
João Batista Ferreira Neto <sup>3</sup>  
Eduardo Albertin <sup>4</sup>  
Rodrigo Vallejo Pereira <sup>5</sup>  
Efraim Cekinski <sup>6</sup>

## Resumo

O principal objetivo do presente trabalho é estudar a macrossegregação de impurezas durante a solidificação unidirecional e transiente do silício de grau metalúrgico. Foi obtido um lingote cilíndrico após solidificação do silício de grau metalúrgico em um forno estático com aquecimento resistivo. Foram obtidas macrografias e micrografias da seção longitudinal do lingote para verificar a estrutura de grãos e a ocorrência de intermetálicos. Foram retiradas amostras ao longo do eixo longitudinal do lingote e analisadas com relação à composição química. O lingote apresenta uma estrutura predominantemente de grãos colunares, geralmente observada após a solidificação unidirecional. As micrografias mostram uma concentração de intermetálicos no topo do lingote, enquanto outras regiões estão isentas. Os perfis de composição apresentam um acúmulo de impurezas no topo do lingote, evidenciando a macrossegregação de impurezas e o refino do silício de composição inicial.

**Palavras-chave:** Silício; Macrossegregação; Refino; Solidificação direcional.

## MACROSSEGREGATION DURING TRANSIENT UNIDIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF METALLURGICAL GRADE SILICON

## Abstract

The main objective of the present work is to study the macrosegregation of impurity elements during the unidirectional solidification of metallurgical grade silicon. A cylindrical ingot was obtained by melting and solidification of metallurgical grade silicon in a resistance furnace. Macrographs and micrographs of the longitudinal section of the ingot were examined. These reveal a grain structure consisting mainly of columnar grains and intermetallic precipitates concentrated at the ingot top. The remaining part of the ingot was free from any type of intermetallic. The compositions of samples extracted along the ingot were measured by chemical analysis, enabling the construction of concentration profiles. These profiles show an accumulation of impurity elements at the ingot top, indicating the macrosegregation of these elements and an effect of refining the initial composition.

**Key words:** Silicon; Macrosegregation; Refining; Unidirectional solidification.

<sup>1</sup>Mestrando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, Av. Otacílio Taomanik, 1054, Butantã, Cep 05363-101, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: moyses\_lima@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cep 05508-900, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: martoran@usp.br

<sup>3</sup>Pesquisador, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cep 05508-901, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: jbfm@ipt.br

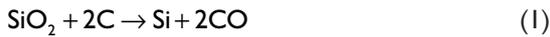
<sup>4</sup>Pesquisador, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cep 05508-901, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: jbfm@ipt.br

<sup>5</sup>Pesquisador, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cep 05508-901, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: rvallejo@ipt.br

<sup>6</sup>Pesquisador, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cep 05508-901, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: cekinski@ipt.br

## I INTRODUÇÃO

O silício pode ser classificado de três maneiras diferentes com relação ao seu teor de impurezas: silício grau metalúrgico (SGM), silício grau solar (SGS) e silício grau eletrônico (SGE). O silício grau metalúrgico é produzido via redução carbotérmica, na qual o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) é reduzido com carvão (fonte de carbono) a silício (Equação 1).



O silício metalúrgico produzido por esse processo de redução carbotérmica tem pureza, ou seja, concentração de silício, de aproximadamente 98%. O silício grau eletrônico é tradicionalmente produzido pelo processo desenvolvido pela Siemens, sendo que, ao final do processo, o SGE possui teor total de impurezas da ordem de  $10^{-10}\%$  ( $10^{-6}$  ppm).<sup>(1)</sup> O silício para uso em células solares é tradicionalmente produzido a partir de rejeitos de silício da indústria eletrônica e, portanto, um processo específico para produção desse material ainda não foi completamente desenvolvido. Com a crescente demanda por células solares e por SGE pela indústria eletrônica, a atual quantidade de matéria prima para produção de células solares não é suficiente, o que impulsionou estudos para o desenvolvimento de um processo de produção de SGS a partir de SGM. Os processos propostos até o momento são constituídos por diversas etapas, sendo que, invariavelmente, a solidificação direcional está presente nos principais processos.<sup>(2)</sup>

A purificação do silício grau metalúrgico por solidificação direcional baseia-se no fenômeno de segregação de solutos durante a solidificação. A segregação de soluto caracteriza-se pelo coeficiente de partição de soluto,  $k$ , dado pela razão entre a concentração de soluto no sólido ( $C_s$ ) e no líquido ( $C_L$ ) em equilíbrio para uma dada temperatura (Equação 2):

$$k = \frac{C_s}{C_L} \quad (2)$$

Assim, para o caso mais comumente observado de  $k < 1$ , quanto menor o valor de  $k$ , mais intensa é a segregação de soluto. No processo de solidificação direcional, os teores de soluto no líquido aumentam gradualmente durante a solidificação e, assim, a última porção a solidificar contém elevados teores desses elementos. Logo, durante o processo, as primeiras porções solidificadas deste material apresentam baixos teores de soluto, implicando em um efeito de refino em relação à composição inicial.

Quando se considera o líquido com composição homogênea e a difusão no sólido é desprezível, a concentração de soluto no sólido resultante pode ser calculada em função da fração de sólido pela equação de Scheil<sup>(3)</sup> (Equação 3):

$$C_s = kC_0(1-f_s)^{(k-1)} \quad (3)$$

sendo  $C_0$  a composição inicial do líquido e  $f_s$  a fração de sólido formado.

Processos de solidificação como Bridgman e Czochralski são alguns dos mais utilizados para a solidificação direcional controlada. Existem poucos estudos que examinam a formação da macrossegregação de impurezas durante a solidificação do SGM nestes processos. Recentemente, mostra-se que a macrossegregação de diversas impurezas importantes, como Fe, Al, Cu, Ti, V, Mn, Cr e Zr, aumenta quanto menor a velocidade de solidificação.<sup>(4,5)</sup> Observa-se, também, uma diminuição abrupta da macrossegregação quando a velocidade aumenta na faixa entre  $5 \mu\text{m/s}$  e  $110 \mu\text{m/s}$ , o que parece estar relacionado com a ruptura de uma interface plana, causando o crescimento de células ou dendritas.

Nos processos de solidificação controlada citados, há movimentação de partes dos equipamentos para o constante controle da velocidade de solidificação e do gradiente de temperatura sobre o metal. Assim, a solidificação ocorre sob condições constantes, muitas vezes chamadas de estacionárias. Entretanto, esses processos são geralmente mais complexos do que os processos de solidificação unidirecional, chamados de transientes, que não necessitam de um controle rígido das condições de solidificação, sendo mais vantajosos do ponto de vista industrial. Desta forma, o objetivo do presente trabalho é estudar a macrossegregação de impurezas formada no silício metalúrgico durante o processo de solidificação direcional transiente, fenômeno que pode resultar em um efeito de refino. Neste processo, controlam-se as condições de solidificação na base e no topo do lingote, sem a necessidade de se controlar diretamente ou manter constante a velocidade de solidificação.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

A partir da fusão e solidificação unidirecional transiente de uma carga consistindo de silício grau metalúrgico (SGM), obteve-se um lingote que foi caracterizado em relação às suas macroestruturas e microestruturas e composição química. A matéria prima utilizada no experimento foi o SGM fornecido pela empresa Cia. Ferroligas Minas Gerais (Minasligas).

No experimento realizado, o SGM foi fundido em um forno de indução com atmosfera de argônio para evitar oxidação. Após a fusão, o silício foi transferido para o forno de aquecimento por resistências elétricas, no qual ocorreu a solidificação. A transferência foi realizada com o vazamento do silício líquido à temperatura inicial de  $1.610^\circ\text{C}$  por um canal de vazamento (canal em grafite), preenchendo o cadinho. A Figura 1 mostra um esquema da montagem experimental utilizada para solidificação.

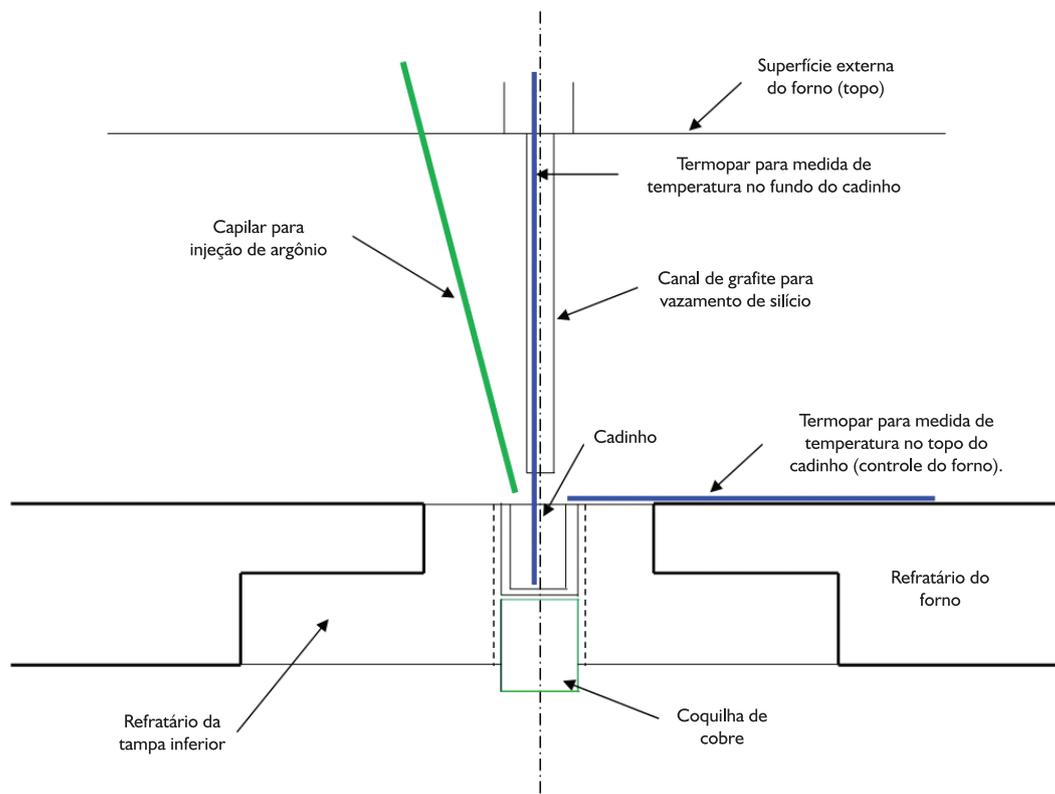


Figura 1. Esquema da montagem experimental.

Como mostra a Figura 1 o cadinho foi inserido no refratário da parte inferior do forno. O topo do cadinho foi exposto à câmara principal do forno e sua base foi apoiada em uma coquilha de cobre refrigerada a água. Além do termopar padrão de controle do forno, foi instalado um termopar do tipo B (Pt 6%Rh – Pt 30%Rh) com a proteção de um poço de alumina, posicionado próximo ao topo do cadinho (posição horizontal). Esse termopar foi utilizado para o controle do forno durante a solidificação. Outro termopar do tipo B foi inserido pelo topo do forno antes do vazamento do silício para que fosse registrada a temperatura na parte interna do cadinho (fundo).

Um capilar de alumina foi inserido no forno para injeção de argônio com o objetivo de evitar a oxidação excessiva da superfície do banho de silício. A vazão de argônio foi controlada por um rotâmetro e permaneceu em 6 L/min durante todo o experimento. Foi utilizado um cadinho de 66 mm de diâmetro interno e 100 mm de altura. As paredes laterais do cadinho estão em contato com o material refratário do forno, diminuindo o fluxo de calor na direção radial. Nesse experimento, a solidificação do silício foi controlada pela forma de extração de calor na base do cadinho (coquilha refrigerada) e pela temperatura no seu topo, controlada a partir de um termopar.

O lingote obtido ao final da solidificação foi analisado com relação à macroestrutura, microestrutura e composição química ao longo da sua seção longitudinal. As análises químicas foram realizadas pela técnica denominada ICP-AES (*Atomic Emission Spectroscopy Inductively Coupled Plasma*).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Macrografias

A Figura 2 mostra a macrografia da seção longitudinal do lingote obtido. Observa-se a presença predominante de grãos colunares na direção vertical, indicando um fluxo de calor nessa direção e, conseqüentemente, uma solidificação unidirecional e ascendente.

A Figura 3 mostra a região da base do lingote, em contato com o cadinho apoiado sobre a coquilha de cobre refrigerada. Nesta macrografia podem-se observar três regiões distintas com relação ao tamanho dos grãos. Observa-se um aumento progressivo do tamanho de grão na direção do topo, sendo que os grãos maiores estão mais alinhados na direção vertical de extração de calor. A presença de grãos pequenos na região adjacente à base pode ser o resultado da temperatura inicial da base do cadinho (1.310°C) ter sido inferior a uma temperatura de fusão do silício (1.414°C). Por isso, essa região foi submetida à elevada taxa de resfriamento, que aumenta o número de núcleos e, conseqüentemente, diminui o tamanho dos grãos. Uma causa da existência de grãos colunares cada vez mais largos conforme se aumenta a distância à base pode ser a competição que normalmente existe durante o crescimento colunar. Nesta competição,

grãos que apresentam a sua direção preferencial de crescimento dendrítico mais próxima da direção de extração de calor crescem à frente, bloqueando o crescimento dos outros grãos.

A Figura 4 mostra um detalhe da macrografia de uma região próxima à parede lateral do cadinho. É possível notar diferentes condições dos grãos ao longo da altura. Próximo à base, os grãos não estão orientados verticalmente (paralelos ao eixo longitudinal). A orientação com inclinação evidencia um maior fluxo de calor na direção radial nessa região do lingote. Na parte superior do lingote os grãos mantêm o alinhamento vertical mesmo próximo à parede lateral, indicando que nessa região houve menor fluxo de calor radial.

Esse resultado pode ser explicado pelos gradientes de temperatura existentes no sistema. Próximo ao topo, o refratário em torno do cadinho foi aquecido, o que diminuiu o gradiente de temperatura na direção radial, diminuindo assim o fluxo de calor e o crescimento de grãos nessa direção. Por outro lado, na região inferior externa,

a temperatura foi aproximadamente 500°C abaixo da temperatura na região externa superior. Dessa forma, há condição para a existência de um fluxo de calor radial e, consequentemente, a formação de grãos na direção radial na região próxima à base.

### 3.2 Micrografias

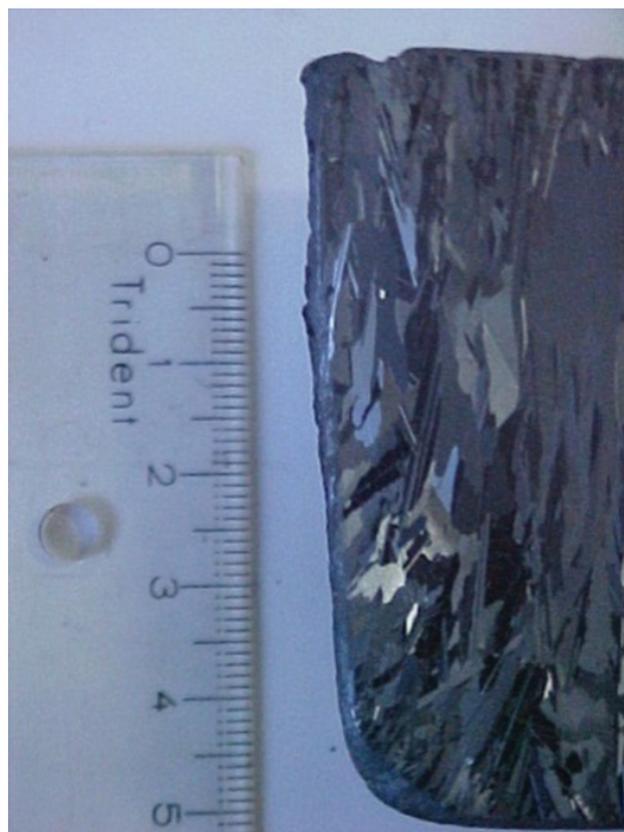
A Figura 5 mostra micrografias da seção longitudinal no sentido topo (a)-base (q). Nas micrografias (p) e (q) da Figura 5, referentes à base do lingote, onde a solidificação se iniciou, não é possível observar a presença de intermetálicos. Essa região sofre solidificação mais rápida devido à baixa temperatura inicial do cadinho (1.310°C) no momento do vazamento, levando à formação de uma estrutura com grãos menores (Figura 3). Nas micrografias (l), (m), (n) e (o) da Figura 5, que representam regiões entre 5 e 10 mm da base do lingote, é possível observar a presença de intermetálicos grosseiros. Na região entre 15 mm e 30 mm a partir da base há uma progressiva redução da presença de intermetálicos na direção ao topo. É importante lembrar que a partir de 15 mm da base ((i) e (j)) observa-se uma alteração no tamanho de grão nas macrografias (Figura 3), o que pode indicar alterações nas condições de solidificação desta região.



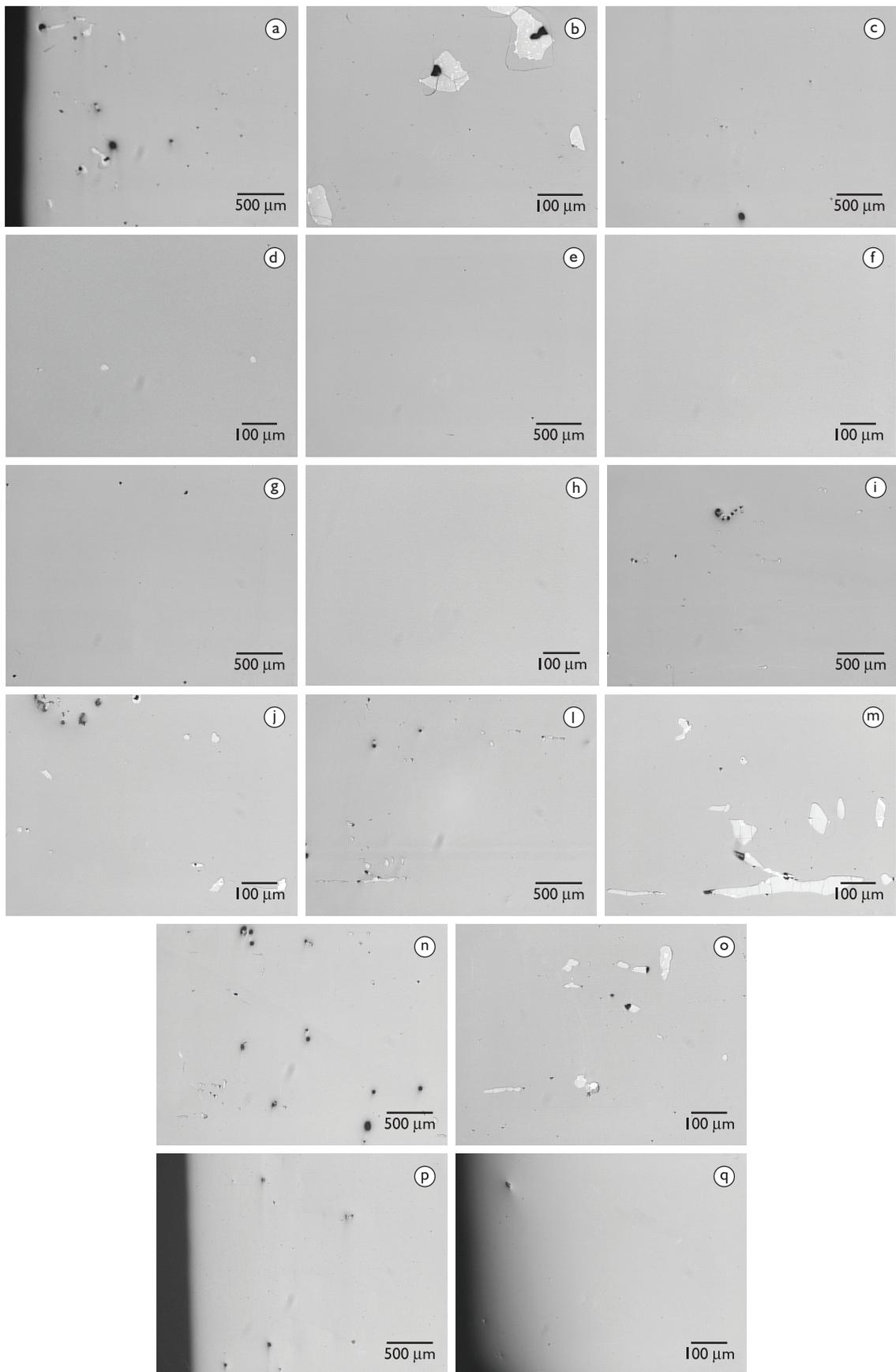
**Figura 2.** Macrografia da seção longitudinal do lingote obtido.



**Figura 3.** Detalhe da macrografia da seção longitudinal na base do lingote.



**Figura 4.** Detalhe da macrografia da seção longitudinal na região próxima à parede lateral.



**Figura 5.** Micrografias da seção longitudinal do lingote: (a) e (b) topo; (c) e (d) 55 mm; (e) e (f) 50 mm; (g) e (h) 35 mm; (i) e (j) 15 mm; (l) e (m) 10 mm; (n) e (o) 5 mm; (p) e (q) base.

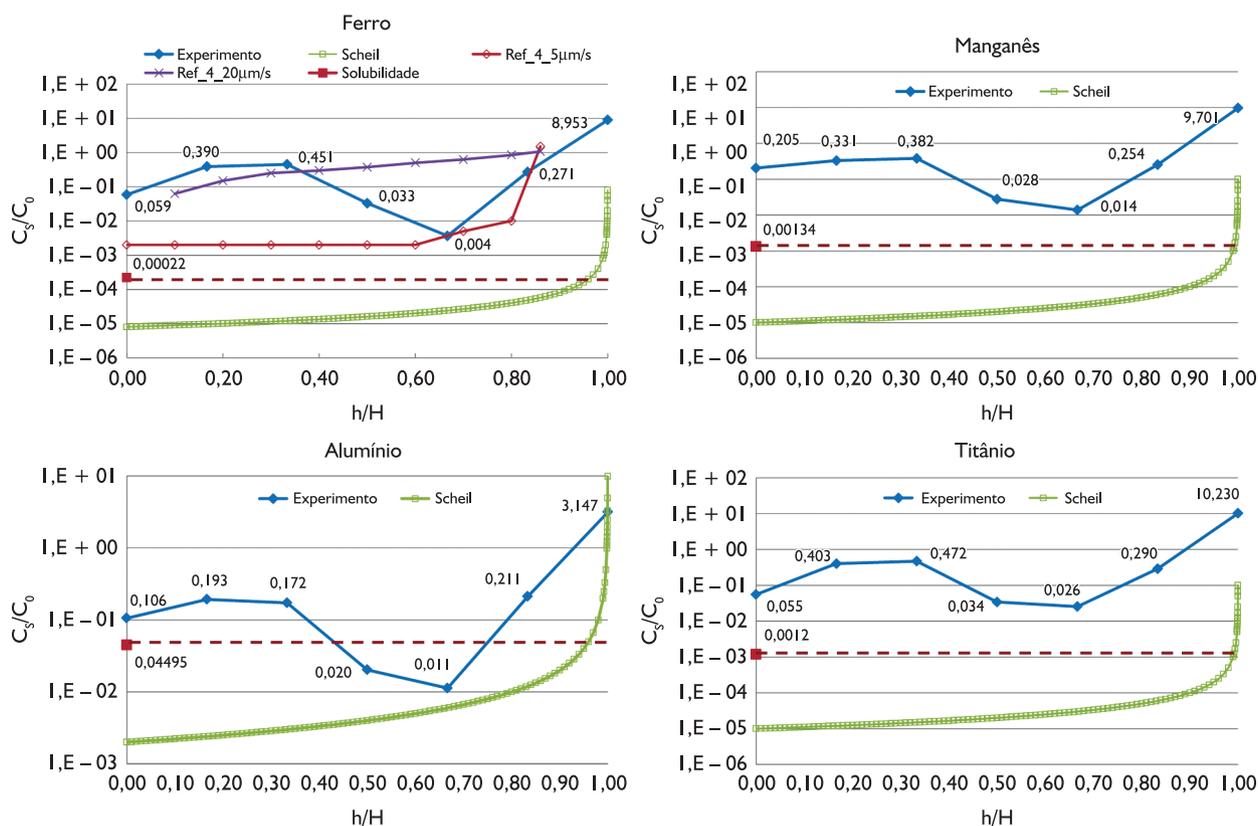
A temperatura do topo do cadinho foi mantida a 1.550°C (*set point*) durante 80 min após o vazamento do silício, apesar da solidificação estar ocorrendo nas regiões próximas à base do lingote. O ponto localizado a 15 mm da base solidificou aproximadamente 15 min após o vazamento. Mantendo elevada a temperatura no topo do lingote, mantém-se um gradiente elevado e tem-se uma progressiva redução da velocidade de avanço da frente de solidificação. Com a formação do sólido adjacente ao cadinho, a transferência de calor é alterada no contato silício-cadinho, também causando alterações nas condições de solidificação. Essas alterações poderiam ser as causas das mudanças observadas na macrografia (Figura 3) e microestrutura (Figura 5) ao longo do eixo longitudinal.

Na região distante entre 35 mm (Figura 5g, h) e 50 mm (Figura 5e, f) da base, não é possível observar a presença de intermetálicos. A ausência de intermetálicos é um indício de teor de impurezas relativamente baixo, indicando um refino em relação à composição inicial. Esse refino é causado pela macross segregação de impurezas para o topo do lingote. Essa macross segregação é acentuada em condições específicas de solidificação, principalmente relacionadas como o gradiente de temperatura e a velocidade de solidificação.<sup>(4,5)</sup>

Nas micrografias (a), (b), (c) e (d) apresentadas na Figura 5 é possível observar intermetálicos, sendo que nas micrografias (a) e (b) (topo do lingote) os intermetálicos são encontrados em maior número e volume. A presença de intermetálicos evidencia o teor elevado de soluto nessa região, confirmando a macross segregação de impurezas para o topo.

### 3.3 Composição Química

A partir da análise química de amostras retiradas ao longo da direção longitudinal do lingote foram obtidos os perfis de concentração para os principais contaminantes do silício mostrados na Figura 6. A relação  $h/H$  é a posição relativa ao longo do eixo longitudinal do lingote, onde  $h$  é o ponto em análise e  $H$  é a altura total do lingote cilíndrico. A composição química foi avaliada de forma relativa à composição do silício grau metalúrgico utilizado no experimento, reportando-se  $C_s/C_0$ , onde  $C_s$  é o teor da impureza local no lingote e  $C_0$  é o teor do elemento no silício grau metalúrgico inicial, ou seja, a composição média do lingote. As linhas tracejadas nos gráficos representam o limite de solubilidade de cada elemento no silício,<sup>(4)</sup> considerando sistemas binários (Si-elemento).



**Figura 6.** Perfis de concentração de solutos (teores das principais impurezas) ao longo da seção longitudinal do lingote. A linha tracejada indica o limite de solubilidade da impureza obtido do diagrama binário Si-impureza.

Os perfis de concentração relativa de soluto ( $C_s/C_0$ ) apresentam o mesmo comportamento geral: o primeiro ponto tem concentração abaixo da composição inicial; um progressivo aumento do teor dos elementos ocorre até o terceiro ponto ( $h/H = 0,33$ ); uma queda acentuada dos teores é observada nos pontos seguintes e um novo aumento dos teores ocorre na parte final do lingote ( $h/H > 0,83$ ). Esse resultado está consistente com a observação de intermetálicos nas micrografias para as respectivas regiões do lingote.

Os primeiros pontos ( $h/H \sim 0$ ) dos perfis de concentração relativa de soluto são resultados de análises de amostras retiradas da base do lingote. Como explicado anteriormente, a primeira porção de sólido do lingote produzido nesse experimento foi submetida à elevada taxa de resfriamento, sendo solidificada rapidamente. Essa solidificação rápida leva à formação de uma estrutura com grãos pequenos, sem intermetálicos e com teores de impurezas abaixo dos teores da composição inicial do material. Com o teor de impurezas abaixo da composição média, pode-se concluir que houve alguma macrossegregação, causando acúmulo de soluto no sólido formado na porção seguinte, como se observa na Figura 6. Os perfis de concentração de solutos mostram um aumento nos teores de soluto nos pontos  $h/H = 0,17$  e  $0,33$  a partir da base, confirmando esta hipótese. Nas micrografias dessa região (Figura 5l, m) é possível observar a presença de intermetálicos associada ao maior teor de impurezas.

No ponto  $h/H = 0,5$  dos perfis de concentração de solutos, observa-se uma sensível queda nos teores de soluto. Essa queda é acompanhada pela diminuição na quantidade de intermetálicos presentes na estrutura. O ponto  $h/H = 0,67$  mostra um intenso refino na composição química inicial do lingote, sendo que esse ponto corresponde à região entre 35 mm e 50 mm de distância da base (Figura 5e-h). Nas micrografias dessa região não é possível observar a presença de intermetálicos.

O ponto  $h/H = 0,83$  corresponde à região mostrada na Figura 5c, d. Nessa região observam-se poucos intermetálicos, o que está consistente com os perfis de composição química, que indicam um menor teor de impurezas. No entanto, no ponto  $h/H = 1$ , que representa o topo do lingote, os teores de impurezas são elevados e evidenciam a intensa macrossegregação para esta região, na qual é observada a presença de uma quantidade de intermetálicos relativamente elevada (Figura 5a, b).

Nos gráficos da Figura 6 são apresentados também os teores de solutos no sólido previstos pela equação de Scheil (Equação 3). Os teores obtidos no presente trabalho estão acima dos teores previstos pelo modelo teórico sendo que este representa a mais intensa macrossegre-

gação possível. Esta diferença deve-se principalmente ao fato que o modelo teórico adota que o líquido teria com posição homogênea durante toda a solidificação. Esta condição somente seria alcançada para velocidade de interface extremamente pequena e, assim, por difusão o líquido teria uma distribuição homogênea de solutos. Portanto, é possível afirmar que o experimento não foi realizado nas condições adotadas no modelo de Scheil.

Além disso, no gráfico para distribuição do elemento ferro são apresentadas duas curvas de concentração de soluto obtidas em diferentes velocidades (5 e 20  $\mu\text{m/s}$ ) durante a solidificação de silício metalúrgico.<sup>(4)</sup> É possível notar que no trecho inicial os teores obtidos no experimento deste trabalho aproximam-se dos valores obtidos para curva obtida com 20  $\mu\text{m/s}$ , enquanto no trecho entre 0,60 e 0,80 da altura total do lingote os valores aproximam-se daqueles obtidos com velocidade de 5  $\mu\text{m/s}$ . Estes resultados contribuem para comprovação do caráter transiente da solidificação realizada no presente trabalho. A relação entre alterações na velocidade de avanço da interface e alterações nos perfis de segregação de soluto durante a solidificação é mostrada detalhadamente por Tiller et al.<sup>(6)</sup> Nesse trabalho é mostrado que uma diminuição abrupta da velocidade de avanço da interface leva à diminuição na concentração de soluto no sólido e, portanto, em um efeito de macrossegregação mais intenso.

## 4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho é possível concluir que:

- A solidificação do lingote cilíndrico de silício ocorre de forma unidirecional no sentido ascendente;
- Durante esta solidificação direcional transiente ocorre uma macrossegregação de impurezas para a parte final solidificada, ou seja, para o topo do lingote; e
- Na parte inicial e central do lingote observa-se uma redução nos teores das principais impurezas, indicando a existência de macrossegregação e um conseqüente efeito de refino apesar das condições de solidificação serem transientes.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e à empresa Cia. Ferroligas Minas Gerais (MINASLIGAS) pelo financiamento do projeto.

## REFERÊNCIAS

- 1 GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; VOSS, B. *Crystalline silicon solar cells*. Stuttgart: John Willey & Sons, 1994.
- 2 WODITSCH, P.; KOCH, W. Solar grade silicon feedstock supply for PV industry. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 72, n. 1, p. 11-26, Apr. 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00146-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00146-5)
- 3 Garcia, A. *Solidificação: fundamentos e aplicações*. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- 4 MARTORANO, M. A. et al. Macrosegregation of impurities in directionally solidified silicon. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.42, n. 7, p. 1870-86, July 2010.
- 5 MARTORANO, M. A. et al. Refining of metallurgical silicon by directional solidification. *Materials Science and Engineering B*, v. 176, n. 3, p. 217-26, Feb. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.11.010>
- 6 TILLER, W. A. et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metallurgica*, v. 1, n. 4, p.428-37, July 1953. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90126-6](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(53)90126-6)

Recebido em: 16/03/2012

Aceito em: 31/10/2012