

REMOÇÃO DE FÓSFORO CONTIDO EM SILÍCIO POR TRATAMENTO A VÁCUO¹

André Alexandrino Lotto²
 João Batista Ferreira Neto³
 Marcelo Breda Mourão⁴

Resumo

A demanda por energia fotovoltaica vem aumentando a razão de mais de 20% ao ano no mercado internacional na última década devido aos programas de diversificação de matriz energética. Este trabalho visa investigar a remoção de fósforo a vácuo de silício grau metalúrgico (SiGM) (98,5% a 99% de Si) para se obter o silício grau solar (SiGS) (99,999% a 99,99999% de Si). Foram realizados experimentos em forno de indução a vácuo, variando parâmetros como temperatura, tempo e relação área exposta ao vácuo/volume de silício. Os resultados de análise química foram obtidos por plasma acoplado indutivamente (ICP) e avaliados com base em aspectos termodinâmicos e cinéticos da reação de vaporização do fósforo no silício. Obteve-se refino de 33 para cerca de 1,5 ppm de P em três horas, concluindo-se que o refino por este processo é tecnicamente viável.

Palavras-chave: Purificação; Silício; Vácuo; Fósforo.

REMOVAL OF PHOSPHORUS CONTAINED IN SILICON BY TREATMENT VACUUM

Abstract

The demand for photovoltaics is increasing the rate of over 20% per year in the international market in the last decade due to diversification programs in the energy matrix. This study aims to investigate the removal of phosphorus by vacuum from metallurgical grade silicon (MGSi) (98.5% to 99% Si) to obtain the solar grade silicon (SGSi) (99.999% to 99.99999% Si). Experiments were carried out in vacuum induction furnace, varying parameters such as temperature, time and the area exposed to the vacuum/ volume of molten silicon. The results of chemical analysis were obtained by inductively coupled plasma (ICP) and evaluated based on kinetic and thermodynamic aspects of the reaction of vaporization of the phosphorus in the silicon. The phosphorus was decreased from 33 to approximately 1.5 ppm P after three hours of vacuum treatment, concluding that phosphorus removal by vacuum is technically feasible.

Key words: Purification; Silicon; Vacuum; Phosphorus.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro de Materiais. Mestrando, Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica, USP; e Pesquisador, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), SP, Brasil.

³ Doutor em Engenharia Metalúrgica. Pesquisador, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), SP, Brasil.

⁴ Doutor em Engenharia Metalúrgica. Professor associado, Escola Politécnica, USP, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial por energia elétrica vem crescendo vertiginosamente nas últimas décadas. Estima-se que até 2030 esta demanda aumente cerca de 55%. Prevê-se um crescimento de 2,5% para 8,3% da geração de energia pelas novas fontes renováveis (solar, eólica, marés, e bioenergia). No geral, a eficiência das células fotovoltaicas é baixa, e seu preço elevado,⁽¹⁾ mas este quadro está mudando com o crescimento da indústria e incentivos à produção que significam o ganho de economia de escala, para em um futuro próximo se atingir paridade entre o kwh gerado por fontes convencionais e o kwh gerado pela energia solar fotovoltaica.

O silício utilizado nas células fotovoltaicas, até aproximadamente a década de 1990, era fabricado com sobras provenientes da produção do silício de grau eletrônico, SiGE (99,9999999% Si), que é muito mais puro que o exigido para a conversão de energia solar. Hoje existem processos específicos de produção de silício de grau solar, seja por adaptação da rota de produção do SiGE, seja por rotas alternativas, como a de purificação pirometalúrgica do silício de grau metalúrgico (98% a 99,5% de pureza). Este trabalho se insere na rota alternativa metalúrgica de purificação e tem como objetivo explorar uma das técnicas usadas para purificar metais, ou seja, o emprego de vácuo, aplicando-a ao SiGM (98,5% a 99,9% Si). Esta técnica tem potencial para remoção de uma das principais impurezas contidas no SiGM e que afeta as propriedades das células solares, o elemento fósforo. O refino a vácuo, entre outras técnicas pirometalúrgicas de refino de metais, poderia viabilizar a produção de SiGS para células fotovoltaicas de menor custo. Isto abriria uma frente de exportação para o Brasil, que é um dos maiores produtores de SiGM, com cerca de 200 mil toneladas por ano, agregando valor ao produto. O SiGM é vendido a aproximadamente US\$ 2,50/kg, enquanto o SiGS varia entre US\$30/kg e US\$60/kg, dependendo da situação do mercado e de sua qualidade.

O tratamento a vácuo é tradicionalmente empregado em processos como o refino de ligas de alta reatividade e materiais com composição controlada. O seu princípio consiste em favorecer a reação de evaporação dos elementos mais voláteis, deslocando o equilíbrio químico no sentido da formação das fases gasosas.⁽²⁾ A Figura 1 apresenta as curvas de pressão de vapor de equilíbrio de alguns elementos puros em função da temperatura. Pode-se notar que o Si é menos volátil que a maioria dos elementos apresentados, principalmente em relação ao fósforo.⁽³⁾

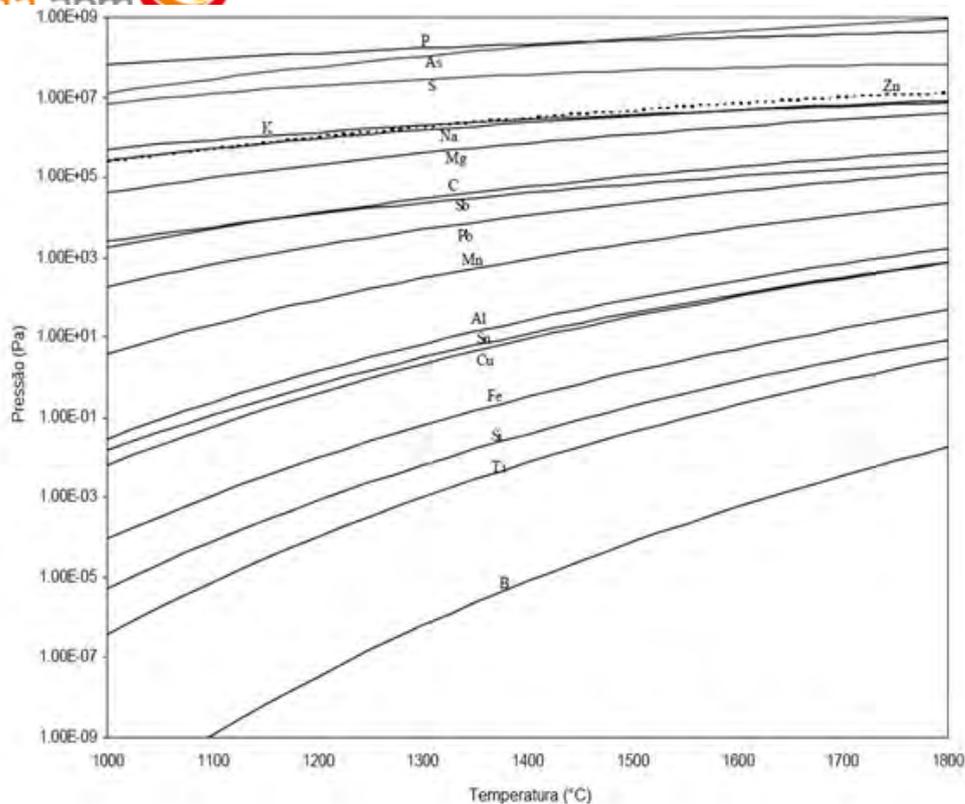


Figura 1. Curvas de variação da pressão de vapor padrão de substâncias puras em função da temperatura.⁽³⁾

O fósforo apresenta três espécies gasosas principais: P, P₂ e P₄.⁽⁴⁾ Alguns pesquisadores estudaram as propriedades termodinâmicas do sistema Si-P. Suzuki et al.⁽⁵⁾ conseguiram reduzir o teor de fósforo de SiGM de 32 para 6 a 7 ppm em 6 horas de tratamento a 1.550°C. Foi relatada também remoção de Ca e Al, e concluiu que a remoção de P e Ca são controladas pela difusão destes elementos do líquido até a interface líquido/gás. Yuge et al.⁽⁶⁾ trataram silício líquido sob vácuo de 8,0.10⁻³ a 3,6.10⁻² Pa entre 1.722 a 1.915 K, e sob vácuo de 4 a 190 Pa entre 1.733 a 1.823 K, obtendo a seguinte expressão para a variação do coeficiente de transferência de massa de fósforo (k_p) com a temperatura: $\ln k_p = -2,29 - 15.600T^{-1}$ (m/s). Zheng et al.⁽⁷⁾ obtiveram uma redução de 460 ppm para 10 ppm sob vácuo de 0,6 Pa a 0,8 Pa e 1600°C durante 1 hora e de 15 ppm para 0,08 ppm sob vácuo de 0,035Pa a 0,1 Pa e temperatura entre 1.500°C e 1.600°C em 2 horas de tratamento. Safarian e Tangstad⁽⁸⁾ conseguiram refino de 16,66 ppm para 1,5 ppm em 5 horas. Encontraram k_p de 2,28.10⁻⁶ m/s a 1.500°C e 4,93.10⁻⁶ m/s a 1.600°C e concluíram que a transferência de massa do fósforo em banhos agitados pela indução é grande, não constituindo um limitante para a cinética de remoção de fósforo, e que o refino é controlado tanto pela reação de evaporação na superfície quanto pelo transporte na fase gasosa, com esta última se tornando mais importante com pressões e temperaturas mais altas. Desenvolveram também um modelamento matemático para prever a remoção de impurezas de silício fundido sob vácuo.⁽³⁾ Miki, Morita e Sano⁽⁹⁾ fundiram uma liga Si-P em ambiente com pressão parcial de fósforo controlada na faixa de temperaturas entre 1723 e 1848 K, obtendo a seguinte variação de energia livre de Gibbs para a reação de dissolução do P no Si:

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

Esta variação de energia livre de Gibbs passou a ser utilizada na maior parte dos trabalhos subsequentes nesta área. Porém, Zaitsev, Litvina e Shelkova.⁽¹⁰⁾ estudaram uma liga Si-P com 0,09 a 26,5% P na faixa de temperaturas entre 1.507 a 1.831 K, obtendo a seguinte variação de energia livre de Gibbs para a mesma reação:

$$\frac{P}{\text{Si}} (\% \text{ massa no Si}) = \frac{1}{2} P_{2(g)} \\ \Delta G_1^0 = 99500 - 29,46T \quad [\text{J/mol}] \quad (2)$$

Zaitsev, Litvina e Shelkova.⁽¹⁰⁾ questionam o método utilizado por Miki, Morita e Sano⁽⁹⁾ mencionando que não apresenta boa precisão. Ele apresentou trabalhos com metodologia diferente, em que as pressões de vapor de equilíbrio foram medidas pelo método estático e por espectrometria de massa. Com estes valores de energia livre de Gibbs e através da constante de equilíbrio é possível deduzir que a espécie dominante na fase gasosa é a monoatômica (P) abaixo de 62,45 ppm para os dados de Miki, Morita e Sano⁽⁹⁾ e abaixo de 26,44 ppm para os dados de Zaitsev et al. De 62,45 ppm até 18,79% de P, segundo Miki, Morita e Sano,⁽⁹⁾ predomina a espécie diatômica P₂. Esse intervalo correspondente nos dados de Zaitsev, Litvina e Shelkova⁽¹⁰⁾ é de 26,44 ppm a 14,16% de P. A espécie tetratômica P₄ torna-se predominante acima de 18,79% para Miki et al. e 14,16% para Zaitsev, Litvina e Shelkova.⁽¹⁰⁾

A evaporação preferencial de soluto deve ser analisada sob um aspecto cinético. A razão das velocidades de remoção de soluto e solvente deve exceder a razão das respectivas concentrações no banho. Alguns autores afirmam que se deve considerar pelo menos três etapas básicas de transporte em fornos de indução a vácuo, como o transporte de soluto na fase líquida até a interface, a reação de evaporação na interface e o transporte do soluto na fase gasosa até uma superfície de condensação.^(2,11) Neste trabalho serão analisadas as seguintes etapas:

- transporte de soluto na fase líquida até próximo da superfície do líquido;
- transporte através de uma camada limite estagnante na superfície do líquido;
- reação de evaporação na interface metal/gás;
- transporte do soluto na fase gasosa até uma superfície de condensação; e
- condensação ou remoção das espécies gasosas pelas bombas de vácuo.

Deve ainda ser analisada a evaporação de solvente, já que a concentração de soluto é muito baixa, e a etapa de transporte do soluto na fase gasosa pode concorrer com o vapor de solvente. As equações de velocidade podem ser expressas como:⁽¹¹⁾

$$-\frac{dC}{dt} = k_i \cdot \frac{A}{V} \cdot (C - C_e)^n \quad (3)$$

Onde k_i é o coeficiente de transporte global da reação para a espécie i (Si, P ou P₂), C é a concentração de fósforo no tempo t , C_e é a concentração de equilíbrio do fósforo, A é a área de superfície de evaporação, V é o volume de líquido e n é a ordem da reação. A literatura indica que a evaporação de P segue a reação de primeira ordem e a evaporação de P₂ segue a de segunda ordem. O coeficiente global de transporte k_p pode ser definido como:

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_E} + \frac{1}{k_G} \quad [\text{s/m}] \quad (4)$$

Onde k_L , k_E e k_G são as constantes de transporte na fase líquida, na evaporação e na fase gasosa, respectivamente. Para determinar qual a etapa controladora do

processo, esses coeficientes devem ser analisados separadamente. k_p pode ser determinado teoricamente pela equação acima, ou experimentalmente através da inclinação da curva, estimando a ordem da reação. Neste trabalho considerou-se que as reações são de primeira ordem devido a baixa concentração de fósforo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um forno tipo Bridgman, de fusão por indução a vácuo de 30 kVA do Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais (CTMM) do IPT. O forno possui uma bomba mecânica de palhetas rotativas, uma bomba rotativa tipo “roots” e uma bomba difusora, que em conjunto, permitem atingir vácuo da ordem de até cerca de 0,023 Pa. A medição da pressão é feita por meio de sensores tipo “pirani” e catodo frio. A medição de temperatura foi feita por pirômetro óptico. Com a montagem utilizada, a frequência da bobina atinge cerca de 7 kHz. O forno possui paredes em aço inox refrigeradas a água. As amostragens durante os ensaios foram realizadas com amostradores cerâmicos de zirconita (ZrO_2+SiO_2) e amostradores de grafite.

Nos experimentos realizados as seguintes variáveis foram definidas:

- temperatura de tratamento do banho (1.650 e 1.750°C);
- tempo de tratamento (até 3 h);
- relação área/volume do banho de Si. Relações A/V de 37,7 e 12,6 m⁻¹, equivalentes a 500 g e 1500 g de Si no mesmo cadinho (cadinho cilíndrico de geometria fixa Ø int = 98 mm); e
- nível de vácuo da câmara: 2 a 0,08 Pa ($1,5 \times 10^{-2}$ a $6,0 \times 10^{-4}$ Torr).

Foram retiradas pelo menos três amostras com o tempo por ensaio. Foi utilizado como matéria-prima SiGM fornecido pela Companhia Ferroligas Minas Gerais (MinasLigas), com teor de fósforo inicial de 33±6 ppm. A Tabela 1 apresenta a composição química do lote utilizado nos ensaios.

Tabela 1. Composição do silício utilizado (em ppm)

B	10±1 ppm	Cr	69±24 ppm	Zr	6±2 ppm	±1 ppm
Mn	45±8 ppm	Ni	39±14 ppm	Zn	<1 ppm	2±3 ppm
Ca	120±4 ppm	Ti	75±25 ppm	V	4±1 ppm	25±3 ppm
P	33±6 ppm	Mg	4±1 ppm	Cu	106±42 ppm	±1 ppm
Fe	2800±30 ppm	Na	<3 ppm	Al	234±96 ppm	±3 ppm

Os cadinhos utilizados foram cadinhos de grafita alta densidade (± 1.800 kg/m³) cilíndricos. As amostras foram analisadas por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, ou ICP-AES no laboratório de análises químicas do CTMM.

3 RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta os principais resultados obtidos nos ensaios para avaliar o efeito da temperatura, do tempo de tratamento, e da área de superfície do banho (relação A/V).

Tabela 2. Teor de P (em ppm) da matéria prima e das amostras coletadas durante os ensaios conduzidos em forno de indução sob vácuo em função da temperatura e da relação área/volume

Relação A/V	1650 °C			1750 °C	
	37,7 m ⁻¹	12,6 m ⁻¹	37,7 m ⁻¹	37,7 m ⁻¹	12,6 m ⁻¹
0 min	33±6 ppm				
30 min	18±4 ppm	16±1 ppm	9±3 ppm	10±1 ppm	11,2±0,4 ppm
90 min	2,2±0,4 ppm	16±2 ppm	3,3±0,8 ppm	2,1±0,6 ppm	12,7±2,3 ppm
180 min	1,5±0,2 ppm	10,3±1,5 ppm	2,0±0,3 ppm	2,0±0,4 ppm	5,1±0,3 ppm
Pressão média	0,28 Pa	0,08 Pa	0,27 Pa	0,3 Pa	2,05 Pa

A Tabela 3 apresenta os resultados de análise química para outros elementos normalmente encontrados no silício grau metalúrgico, tais como: alumínio, cálcio, magnésio, manganês e zinco.

Tabela 3. Variação da composição de outros elementos voláteis durante o refino de fósforo (em ppm)

	concentração inicial	1650°C 37,7 m ⁻¹			1750°C 37,7 m ⁻¹		
		30 min.	1h30min	3 horas	30 minutos	1h30min	3 horas
Al	234±96 ppm	270±50 ppm	110±10 ppm	33±1 ppm	230±40 ppm	100±20 ppm	32±13 ppm
Ca	120±4 ppm	56±7 ppm	14±3 ppm	8±2 ppm	72±4 ppm	13±3 ppm	6±2 ppm
Mg	4±1 ppm	8±2 ppm	2±1 ppm	2±1 ppm	2±1 ppm	1±1 ppm	1±1 ppm
Mn	45±8 ppm	18±4 ppm	4±1 ppm	<3 ppm	24±3 ppm	2±1 ppm	<3 ppm
Zn	<1 ppm	2±1 ppm	<1 ppm	<1 ppm	1±1 ppm	1±1 ppm	<1 ppm

4 DISCUSSÃO

Foi elaborado um modelo para prever o comportamento das impurezas durante o refino em forno de indução sob vácuo. O modelo se divide basicamente na análise de evaporação de silício, que é o elemento principal na fase gasosa devido a baixíssima concentração das impurezas no líquido, além do transporte da espécie P nas fases líquida e gasosa e sua evaporação.

4.1 Evaporação de Si

A evaporação de silício deve ser considerada, já que a concentração de impurezas no silício grau metalúrgico é da ordem de partes por milhão. O silício pode ser tratado como substância pura, e pode-se considerar que a evaporação deste elemento se dá em toda a superfície do banho. Deve-se levar em conta também a etapa de transporte na fase gasosa. As considerações referentes a estas etapas podem ser encontradas no trabalho de Zheng et al.⁽⁴⁾ Pode-se considerar que a evaporação de silício ocorre a uma taxa constante quando não é considerado o efeito das impurezas. Assim, a evaporação de silício em função do tempo (J_{Si}) é descrita pela equação:

$$J_{Si} = j_{Si}(t - t_0)M_{Si} = AM_{Si} \frac{k_{Si}}{RT} p_{Si}^e (t - t_0) \quad [\text{kg}] \quad (5)$$

Onde j_{Si} é o fluxo de Si em equilíbrio, k_{Si} é o coeficiente de transferência de massa do Si, p_{Si}^e é a pressão parcial de equilíbrio do Si, A é a área superficial do banho e M_{Si} é a massa molecular do Si.

4.2 Evaporação da Espécie Gasosa P

Como o banho sofre forte agitação devido a indução, assume-se que a etapa 1 não é limitante para a evaporação da espécie gasosa P. Assume-se que a etapa 5 também não é limitante porque a condensação ocorre numa grande área de superfície fria e os elementos evaporados são rapidamente retirados do sistema pelas bombas de vácuo.⁽⁴⁾

4.2.1 Etapa 2: transporte através da camada limite estagnante na superfície do líquido (k_L)

Muitas teorias foram propostas para modelar o coeficiente de transporte na fase líquida até a interface líquido/gás (k_L). A mais simples defende que a agitação convectiva causada pelo campo magnético mantém uma concentração homogênea das espécies envolvidas no banho exceto por uma camada limite junto à interface líquido/gás, onde ocorre o gradiente de composição.⁽¹¹⁾ Neste caso, pode-se empregar, por exemplo, o modelo de Machlin, o qual é indicado para velocidades altas como as geradas por fornos de indução. O coeficiente de transporte pode assim ser expresso pela Equação 6.⁽⁴⁾

$$k_L = \sqrt{\left(\frac{8D_{P(l)}v_m}{\pi r}\right)} \quad [\text{m/s}] \quad (6)$$

Onde D_P é o coeficiente de difusão do fósforo no líquido, v_m é a velocidade de convecção do líquido e r é o raio da superfície circular do banho.

Para obtenção deste coeficiente, a dificuldade do cálculo está na avaliação da velocidade de convecção do líquido, que é criada pela interação entre as correntes induzidas e o campo magnético. Existem modelos para o cálculo dessa velocidade baseado nas características do campo magnético e do metal, porém a dificuldade em se medir esse campo, principalmente com a interação com o cadinho, impossibilita análises mais profundas desse parâmetro. Alguns autores utilizam a velocidade de 0,1 m/s estimada por Machlin e prevista teoricamente por Tarapore e Evans.⁽⁴⁾ Utilizando-se uma aproximação pelo número de Grashof (Gr) e a viscosidade cinemática do Si, à temperatura de 1.600°C e para o cadinho utilizado neste trabalho, obteve-se $v_m = 0,023$ m/s.

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

A evaporação de P na interface pode ser tratada utilizando-se a equação de Hertz-Langmuir-Knudsen e obtendo-se a seguinte constante:

$$k_E = \frac{100\alpha \cdot p_P^* \cdot f_P}{\rho_{Si}} \sqrt{\frac{M_P}{2\pi RT}} \quad [\text{m/s}] \quad (7)$$

Onde p_P^* é a pressão de vapor de P no silício líquido em diluição infinita.⁽⁴⁾

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

O fluxo total de P na fase gasosa é igual a somatória do fluxo difusivo e do fluxo convectivo de P. Os fluxos das espécies P e P_2 podem ser ignorados se comparados ao fluxo de Si (Equação 8).

$$k_G = \frac{D_{P(g)}}{\delta} \cdot \frac{\xi_P}{e^{\xi_P} - 1} \quad [\text{m/s}] \quad (8)$$

Onde ξ_P é o fator de efeito de difusão do vapor de silício na espécie P e $D_{P(g)}$ é o coeficiente de difusão do fósforo no líquido e δ é a distância entre a superfície do banho até a superfície de condensação.⁽⁴⁾ Nesta etapa entra o equacionamento da evaporação de Si.

Os resultados deste modelamento para os parâmetros utilizados nos ensaios são apresentados a seguir nas Figuras 2 a 5 em comparação com os resultados experimentais obtidos. O modelo A utiliza os dados termodinâmicos de Miki et al.⁽⁹⁾ e o modelo B os de Zaitsev, Litvina e Shelkova.⁽¹⁰⁾ O modelo foi elaborado considerando somente P. A evaporação da espécie P_2 não foi considerada por ter se mostrado muito mais lenta que a da espécie P nestas faixas de concentração de fósforo.

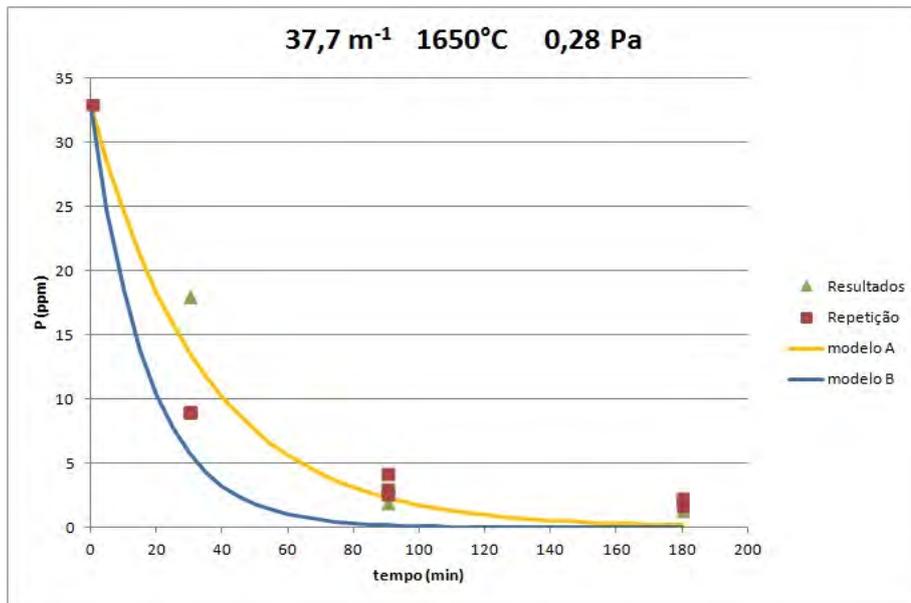


Figura 2. Resultados experimentais versus modelo para dois ensaios iguais.

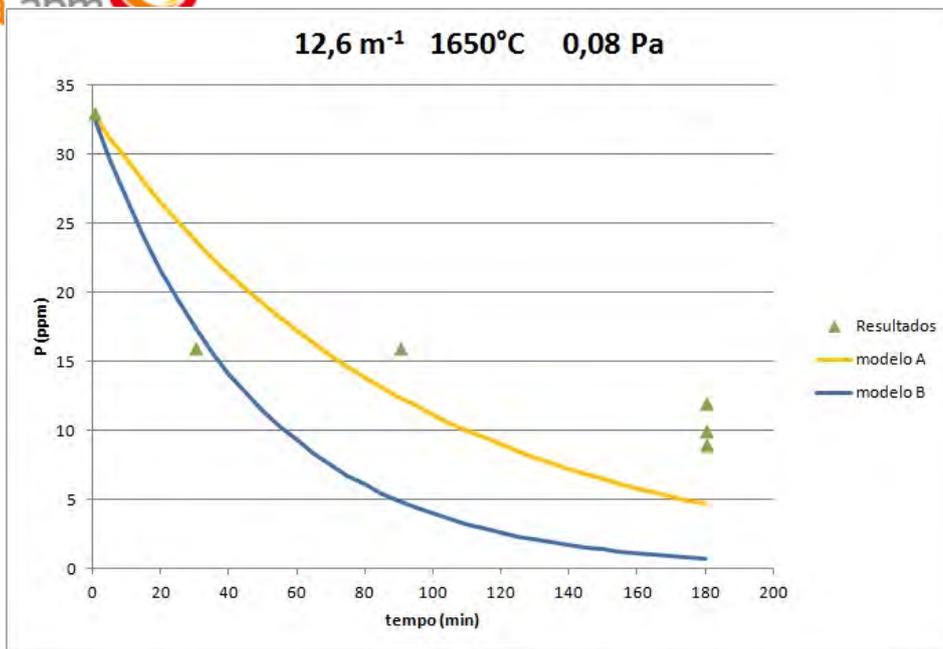


Figura 3. Resultados experimentais versus modelo.

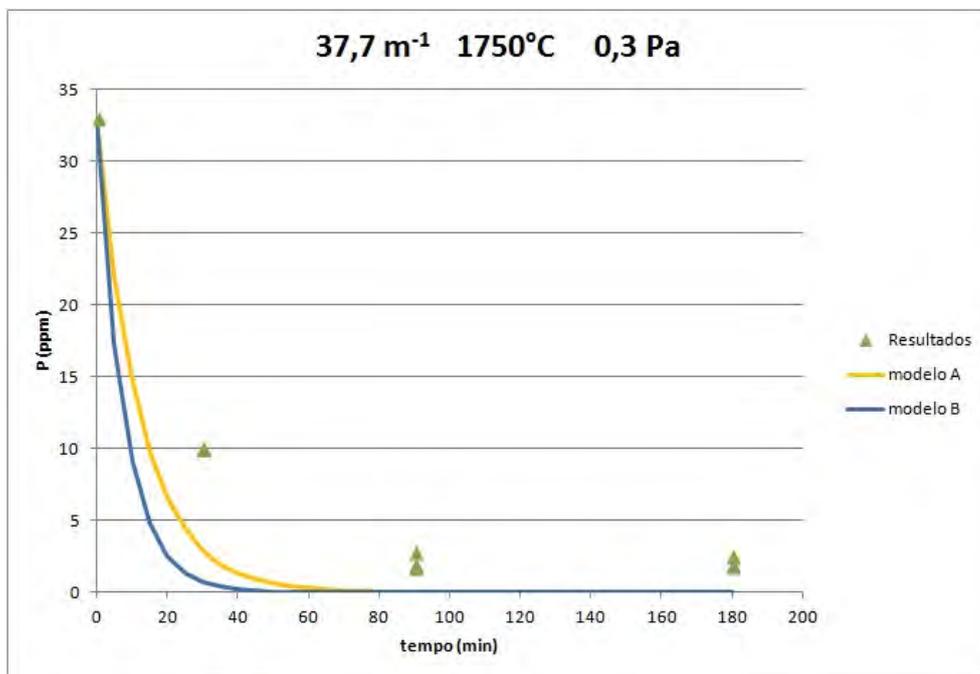


Figura 4. Resultados experimentais versus modelo.

Pode-se observar que o modelo A, baseado nos dados termodinâmicos de Miki et al. descreve melhor os resultados experimentais.

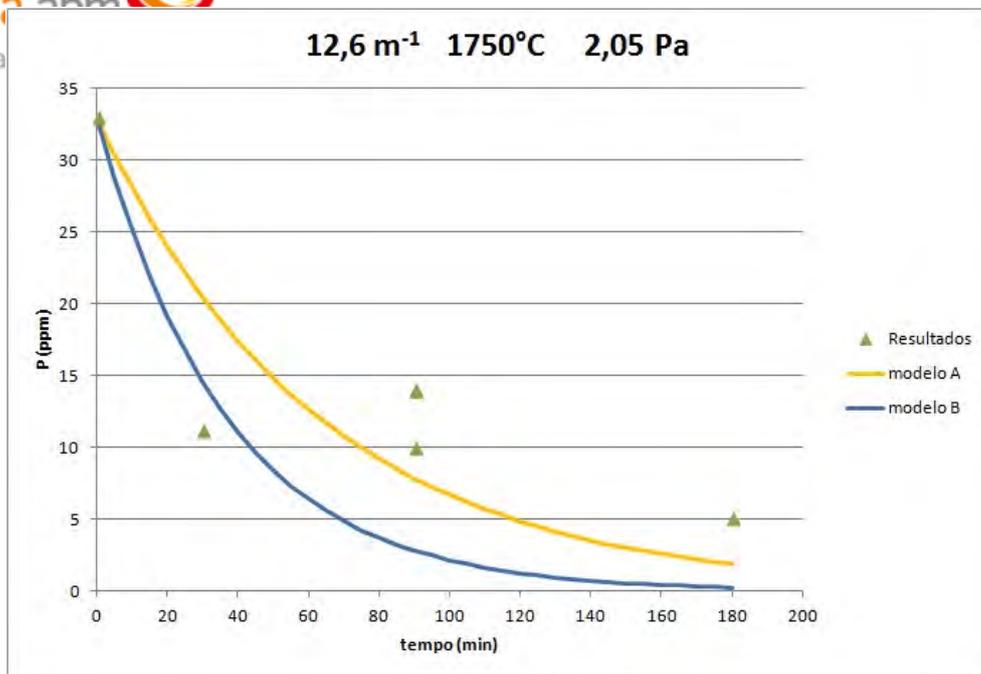


Figura 5. Resultados experimentais versus modelo.

Tabela 4. Comparação entre os coeficientes globais de transporte experimental e teórico (em m/s)

Experimento	K_P experimental	k_L	k_E	K_G	K_P teórico
$37,7 \text{ m}^{-1}$ 1650°C $0,28 \text{ Pa}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$ ($R^2=0,8443$)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$12,6 \text{ m}^{-1}$ 1650°C $0,08 \text{ Pa}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$ ($R^2=0,7676$)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$37,7 \text{ m}^{-1}$ 1750°C $0,30 \text{ Pa}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$ ($R^2=0,8612$)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$12,6 \text{ m}^{-1}$ 1750°C $2,05 \text{ Pa}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ ($R^2=0,8612$)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
média	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Pode-se observar que na maioria dos casos o k_P experimental é um pouco menor que o teórico. Isso também pode ser observado nas curvas experimentais (Figuras 2 a 5), que são, na maioria dos casos, cineticamente mais lentas na remoção de P que as do modelo. Possivelmente, na etapa de transporte na camada estagnante do líquido a velocidade de convecção do líquido seja menor que a estimada.

Pela Tabela 4, pode-se observar que a etapa de evaporação é a etapa controladora do processo, mas conforme o nível de vácuo da câmara e a temperatura sobem a etapa controladora passa a ser transporte no gás, concordando com o que foi observado por Safarian e Tangstad.⁽⁸⁾ A Tabela 5 apresenta uma comparação entre coeficientes globais de transporte encontrados por alguns autores na literatura e os obtidos experimentalmente neste trabalho, os quais estão representados na forma de médias para as temperaturas de 1.650°C e 1.750°C (1.923 K e 2.023 K). Pode-se observar que os coeficientes experimentais obtidos mais próximos daqueles obtidos por Safarian e Tangstad⁽⁸⁾ e as diferenças encontradas podem ser decorrentes de diferentes condições experimentais, principalmente grau de agitação do banho e pressão de trabalho.

Tabela 5. Comparação entre as médias dos coeficientes globais de transporte experimental por temperatura e coeficientes da literatura (em m/s)

k_P experimental	k_P modelo	k_P Suzuki et al. ⁽⁵⁾	k_P Yuge et al. ⁽⁶⁾	k_P Safarian e Tangstad ⁽⁸⁾
$7,0 \cdot 10^{-6}$ (1923K)	$1,3 \cdot 10^{-5}$ (1923K)	$1,6 \cdot 10^{-5}$ (1723K)	$1,2 \cdot 10^{-5}$ (1723K)	$2,28 \cdot 10^{-6}$ (1773K)
$7,0 \cdot 10^{-6}$ (2023K)	$2,8 \cdot 10^{-5}$ (2023K)	$2,0 \cdot 10^{-5}$ (1823K)	$1,9 \cdot 10^{-5}$ (1823K)	$4,9 \cdot 10^{-6}$ 1873K)
			$3,0 \cdot 10^{-5}$ (1923K)	

A Figura 6 mostra uma curva teórica da evaporação de silício em função da temperatura durante 3 horas de tratamento, pressão de 0,28 Pa e área de exposição do banho ao vácuo de $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Não foi possível avaliar a consistência do modelo em relação a perda de massa de silício, devido a imprecisão no balanço de massas dos experimentos, decorrentes da pequena massa dos ensaios e de perdas por amostragem e aderência de material ao cadinho.

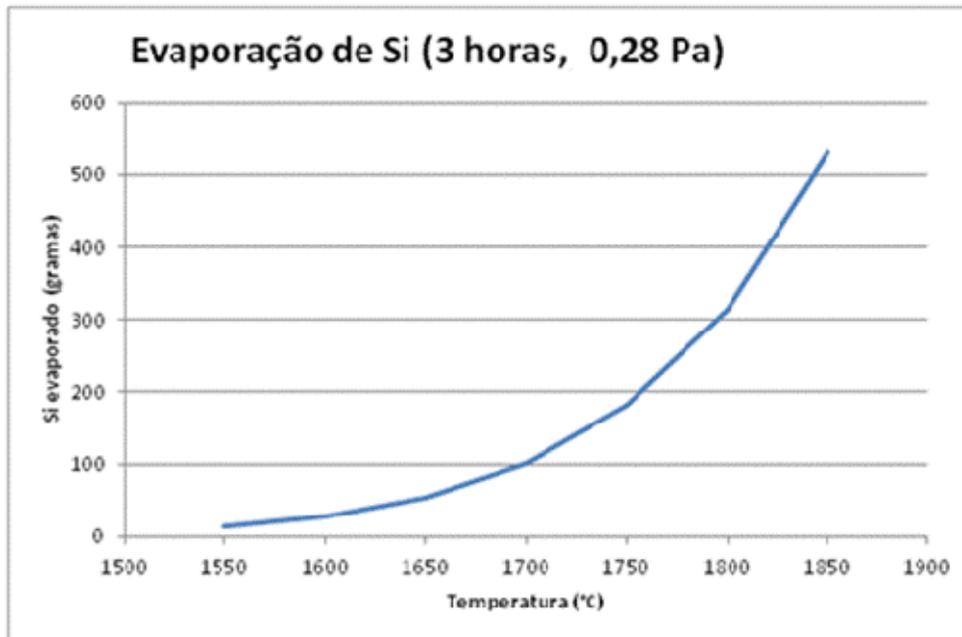


Figura 6. Previsão teórica de perda de Si por evaporação durante um tratamento a vácuo de 3 horas.

5 CONCLUSÃO

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

Agradecimentos

Agradecemos a Companhia Ferroligas Minas Gerais (MinasLigas) e ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Materiais Avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília, 2010.

- 2 WINKLER, O.; BAKISH, R. **Vacuum Metallurgy**. Amsterdã, Elsevier Publishing Company, 1971.
- 3 SAFARIAN, J.; TANGSTAD, M. **Vacuum refining of molten silicon**. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 43, n. 6, p. 1427-1445, 2012.
- 4 ZHENG, S.S. et al. **Numerical Simulation of Phosphorus Removal from Silicon by Induction Vacuum Refining**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 42A, p. 2214-2225, 2011.
- 5 SUZUKI K. et al. **Gaseous removal of phosphorus and boron from molten silicon**. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, v. 54, n. 2, p. 161-167, 1990.
- 6 YUGE, N. et al. **Removal of phosphorus, aluminum and calcium by evaporation in molten silicon**. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, v. 61, n. 10, p. 1086-1093, 1997.
- 7 ZHENG, S.S. et al. **Elimination of phosphorus vaporizing from molten silicon at finite reduced pressure**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 21, n. 3, p. 697-702, 2010.
- 8 SAFARIAN, J.; TANGSTAD, M. **Kinetics and mechanism of phosphorus removal from silicon in vacuum induction refining**. High Temperature Materials and Processes, v. 31, n. 1, p. 73-81, 2012.
- 9 MIKI, T., MORITA, K., SANO, N. **Thermodynamics of phosphorus in molten silicon**. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 27, n. 6, p. 937-941, 1996.
- 10 ZAITSEV, A. I.; LITVINA, A. D.; SHELKOVA, N. E. **Thermodynamic Properties of Si-P Melts**. High Temperature, v. 39, n. 2, p. 227-232, 2001.
- 11 BENEDUCE NETO, F. **Contribuição ao Estudo das Interações Metal/Revestimento Em Forno À Indução Sob Vácuo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1991.