



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**ESTUDOS MICROESTRUTURAIS E MICROANÁLISE DE
FASES INTERMETÁLICAS PRESENTES NA PRODUÇÃO
DO SILÍCIO GRAU QUÍMICO**

APARECIDO EDILSON MORCELLI

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro**

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDOS MICROESTRUTURAIS E MICROANÁLISE DE
FASES INTERMETÁLICAS PRESENTES NA PRODUÇÃO DO
SILÍCIO GRAU QUÍMICO**



APARECIDO EDILSON MORCELLI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear

Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

SÃO PAULO
2002

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela orientação, incentivo e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, por permitir a realização deste trabalho.

Ao Dr. Pedro K. Kiyohara, à Dra. Helena Souza Santos, à Dra. Marina Aurélio P. V. Silveira Santos, à Sra. Simone Toledo e ao Sr. Silvio Ferrari que me receberam no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP, para a realização das análises no microscópio eletrônico de transmissão analítico.

À Lea Sarita Montagna, do Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo, CTMSP, pelas análises realizadas no microscópio eletrônico de varredura.

Ao Dr. Daniel Rodrigues, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, IPT, pelo fornecimento das amostras utilizadas no presente trabalho.

Aos colegas do CCTM/IPEN, Sidnei J. Buso, Nildemar A. M. Ferreira, Hamilta O. Santos, Luis Carlos E. da Silva, Celso V. Morais e Glauson A. Machado.

Ao professor Ronald Ulisses Pauli, “in memoriam”, pela amizade e incentivo.

À minha querida esposa e companheira Claudia e meu filho Caio por terem me dado o incentivo necessário nos momentos difíceis e a compreensão que precisei .

À minha mãe Maria Angélica, ao meu padrasto Maurício, aos meus irmãos Celso, Silvia, Robson e Vanessa pela valorosa ajuda.

Em memória do meu pai Aparecido Falla Morcelli.

A todos aqueles que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho.

ESTUDOS MICROESTRUTURAIS E MICROANÁLISE DE FASES INTERMETÁLICAS PRESENTES NA PRODUÇÃO DO SILÍCIO GRAU QUÍMICO

Aparecido Edilson Morcelli

RESUMO

O silício grau químico (SiGQ) é importante devido às suas diversas aplicações tecnológicas, sendo destaque a fabricação de silanos que é matéria-prima para a produção de silicone. No Brasil há a necessidade de se produzir materiais que atendam às especificações do silício grau químico e, para que se atinja este objetivo, são necessários estudos em relação à composição do material, grau de pureza e parâmetros microestruturais para se obter, no processo de produção do silício, um material de melhor qualidade. A análise microestrutural de amostras de SiGQ permitiu a caracterização de fases intermetálicas presentes no material e verificar sua pureza. No presente trabalho são apresentados os resultados obtidos no estudo de amostras de SiGQ produzido pelo Departamento de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), utilizando técnicas de microanálise como a Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva e Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão. Imagens das amostras de SiGQ, preparadas através de polimento mecânico e feixe de íons, foram obtidas pela combinação das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura associada com Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (MEV/EDS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), sendo possível a identificação e quantificação de elementos como Al, Si, Fe, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu e Zr nas fases intermetálicas presentes no material analisado. A Análise por ativação com nêutrons também foi utilizada para comparação com os resultados obtidos por MEV/EDS e MET. O estudo permitiu observar a presença de intermetálicos em amostras de SiGQ, considerando-se as diversas formas de preparação do silício: silício lingotado em lingoteira de ferro, cobre ou de ferro com material refratário e silício atomizado.

MICROSTRUCTURAL STUDIES AND MICROANALYSIS OF INTERMETALLIC PHASES IN CHEMICAL GRADE SILICON PRODUCTION

Aparecido Edilson Morcelli

ABSTRACT

The chemical grade silicon (CGSi) is so important due its technological applications, mainly in the silane synthesis. The silane is the raw material for the silicone production. In Brazil there is an interest in producing materials that attempts to Silicon Chemical Grade specifications and to get this aim studies of the material composition, purity grade and microstructural parameters are necessary to obtain a better quality of silicon material on its process of production. The microstructural analysis in CGSi samples allows intermetallics characterization and its purity determination. In the present work are shown the results obtained with studies of CGSi samples produced by Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) using microanalysis techniques as X-ray Energy Dispersive Spectroscopy as Scanning and Transmission coupled to Electron Microscope. Images from the samples, prepared by mechanical polishment and ion beam milling, were obtained combining the techniques of Scanning Electron Microscopy with X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) and Transmission Electron Microscopy (TEM). It was possible to identify and quantify elements as Al, Si, Fe, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu and Zr in the intermetallic phases that appeared in the analyzed material. Neutron Activation Analysis was also utilized to make a comparison with the results obtained by SEM/EDS and TEM. These studies should aid the knowledge of intermetallic formation on its various preparation forms of the silicon: cast ingots of iron, copper and iron with refractory material as atomized silicon.

S U M Á R I O

	Página
1 INTRODUÇÃO	11
2 CONSIDERAÇÕES GERAIS	16
2.1 Fases Intermetálicas.....	16
2.2 Histórico, ocorrência e preparação do silício	20
2.2.1 Produção de silício	22
2.2.2 Produção de silício Grau Metalúrgico	23
2.2.3 Produção de silício Grau Químico	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Amostras analisadas	27
3.2 Procedimento de preparo das amostras para análise microestrutural	29
3.2.1 Procedimento utilizado na análise microestrutural por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura, e Microsonda Eletrônica	30
3.2.2 Procedimento utilizado na análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Transmissão	34
3.2.3 Procedimento utilizado na análise microestrutural por Difração de Raios X	35
3.2.4 Procedimento utilizado na Análise por Ativação com Nêutrons (AAN).....	36
3.3 Tamanho de grão	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1 Caracterização microestrutural por microscopia óptica	39
4.2 Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura	43
4.3 Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de transmissão	71
4.3.1 Características das fases intermetálicas encontradas em amostras de SiGQ	71
4.4 Análise por ativação com nêutrons	85
5 CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE TABELAS

	Página
2.1 Principais compostos intermetálicos presentes em matriz de silício	18
4.1 Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS em porcentagem em massa (%Wt), nas seis regiões na amostra de SiGQ 9L10R na figura 4.5	46
4.2 Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS nas sete regiões discriminadas na figura 4.8 b da amostra de SiGQ 9L20Fe	50
4.3 Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS nas seis regiões discriminadas na figura 4.9 da amostra de SiGQ 9L10R	53
4.4 Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS nas cinco regiões discriminadas na figura 4.10 da amostra de SiGQ 9L10R	55
4.5 Composição elementar de fase quaternária contendo titânio em % atômica	57
4.6 Condições utilizadas na fabricação das amostras atomizadas de SiGQ	58
4.7 Composição da área de intermetálicos presentes na Fig. 4.16 da amostra de SiGQ AT54BA (% atômica)	63
4.8 Composição da área de intermetálicos presentes na Fig. 4.17 da amostra de SiGQ AT54BA (% atômica)	63
4.9 Composição química da área de intermetálicos presentes, analisada na amostra de SiGQ AT53G em % atômica (Figura 4.18)	65
4.10 Composição química da área de intermetálicos presentes, analisada na amostra de SiGQ AT53BA em % atômica (Figura 4.19)	65
4.11 Composição química da área de intermetálicos presentes na amostra de SiGQ AT52BA em % atômica (Figura 4.20)	67
4.12 Composição química da área de intermetálicos presentes na amostra de SiGQ AT50G em % atômica (Figura 4.21)	67
4.13 Composição química da área de intermetálicos presentes na amostra de SiGQ AT50F em % atômica (Figura 4.22)	69
4.14 Elementos presentes nas fases intermetálicas observadas nas amostras analisadas via MEV neste trabalho	70
4.15 Resultados da análise semiquantitativa relativa à Fig. 4.24 (a), para a amostra de SiGQ 9L40Fe	73

4.16 Composição Química elementar da fase quaternária de $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ em % atômica para 69 observações conforme Vogelaar (1996)	75
4.17 Resultados da análise semiquantitativa realizada nas regiões A e B da amostra de SiGQ 9L10Cu (Figura 4.26)	75
4.18 Resultados da análise semiquantitativa referente a amostra de SiGQ 9L40Fe, Figura 4.27(a)	80
4.19 Resultados da análise semiquantitativa referente à Figura 4.30 (b)	83
4.20 Resultados obtidos para as amostras de SiGQ por AAN ($\mu\text{g g}^{-1}$)	86
4.21 Resultados obtidos por AAN ($\mu\text{g g}^{-1}$) para as amostras atomizadas de SiGQ	86

LISTA DE FIGURAS

Página

2.1 Micrografia eletrônica obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de SiGQ 9L20Fe através da imagem de elétrons retroespalhados	17
3.1 Esquema do atomizador a gás utilizado na granulação/atomização de silício.....	28
3.2 Fluxograma do procedimento utilizado para a preparação das amostras de SiGQ, para análise microestrutural em Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microsonda Eletrônica	31
3.3 Micrografias eletrônicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de SiGQ 9L40Fe. De (a) até (e) imagem de elétrons retroespalhados e (f) imagem de elétrons secundários	32
3.4 Fluxograma do procedimento utilizado para a preparação das amostras de SiGQ, para análise microestrutural Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	35
3.5 Estrutura de grãos formados na produção de SiGQ	37
4.1 Microscópio metalográfico da marca Karl Zeiss com sistema digital de obtenção de imagem digital (câmera e software para tratamento de imagem digital “Image Pro Plus”)	40
4.2 Micrografias obtidas por Microscopia Óptica (MO) da amostra de SiGQ 9L10Cu para observação do contorno de grão	41
4.3 Micrografias obtidas por Microscopia Óptica (MO) da amostra de SiGQ 8L40Fe, onde podemos observar por contraste de luz a existência de fases intermetálicas segregadas na amostra.....	42
4.4 Micrografias obtidas por Microscopia Óptica (MO), das amostras de SiGQ 9L40Fe (a) e 9L10R (b)	44
4.5 Micrografia eletrônica (MEV) da amostra de SiGQ 9L10R	45
4.6 Micrografia eletrônica (MEV) da amostra de SiGQ 9L10R, cuja imagem foi obtida por raios X emitidos pelo elemento Ca, distribuído ao longo das fases intermetálicas	47
4.7 Micrografia eletrônica (MEV) da amostra de SiGQ 9L10R, cuja imagem foi obtida por raios X emitidos pelo elemento Fe, distribuído ao longo das fases intermetálicas	47
4.8 Micrografia eletrônica (MEV), a partir de imagem de elétrons retroespalhados gerados pelas diversas áreas de intermetálicos presentes na amostra de SiGQ 9L20Fe	49
4.9 Micrografia eletrônica (MEV) da amostra de SiGQ 9L10R obtida por imagem de elétrons retroespalhados	52
4.10 Micrografia eletrônica (MEV) da amostra de SiGQ 9L10R obtida por imagem de elétrons retroespalhados	52

4.11 Micrografias eletrônicas (MEV) da amostra de SiGQ 9L10R, utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados	56
4.12 Diagrama esquemático Fe Al Ca para prever as fases possíveis no sistema SiAlFeCa, teor de Ca (0,01 a 0,06% em peso) e Al (0,1 a 0,3% em peso)	59
4.13 Amostras de SiGQ atomizadas observadas ao MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados	60
4.14 Amostras de SiGQ AT52 F obtidas por atomização, observadas ao MEV utilizando-se a imagem de elétrons retroespalhados; a) partículas dispostas sobre o suporte e b) partículas embutidas em baquelite e posteriormente lixadas e polidas	61
4.15 Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT54BA (atomizada), obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados	62
4.16 Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT54BA (atomizada), obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados, na qual se observa intermetálicos nas faces laterais da superfície da amostra.....	62
4.17 Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT54BA, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados (amostra pós atomização)	64
4.18 Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT53G, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados (amostra pós atomização)	64
4.19 Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT53BA, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados (amostra pós atomização), intermetálicos nas faces laterais da superfície da amostra.....	66
4.20 Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT52BA, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados (amostra pós atomização), intermetálicos ao longo da fase	66
4.21 Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT 50G, atomizada e moída, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados, seção polida.....	68
4.22 Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT 50F obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados, seção polida.....	68
4.23 Micrografias eletrônicas obtidas por MET da amostra de SiGQ 9L10Fe em (a) imagem em campo escuro, (b) imagem em campo claro, (c) falha de empilhamento, (d) partícula observada em campo escuro e (e) rede de discordâncias	72
4.24 Em (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L40Fe e em (b) Espectro de raios X por energia dispersiva (EDS) obtido por MET analítico relativo à fase observada na figura 4.24 (a), contendo a fase intermetálica $Si_8Al_6Fe_4Ca$ e (c) padrão de difração de elétrons da fase intermetálica $Si_8Al_6Fe_4Ca$	74

4.25 (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L40Fe, (b) Espectro de raios X por energia dispersiva (EDS) obtido da região A e (c) padrão de difração de elétrons da região A.	76
4.26 (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L10Cu, (b) Espectro de raios X por energia dispersiva (EDS), obtido por MET analítico relativo à fase intermetálica composta pelos elementos Al, Si, Fe, Ca e Ti, presente na região A da Figura 4.26(a) e em (c) padrão de difração eletrônico obtido da região A, presente na figura 4.26(a)	77
4.27 (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L40Fe, (b) Espectro de raios X por energia dispersiva (EDS) da fase intermetálica constituída pelos elementos químicos Si, Al, Fe e Ca, (c) padrão de difração eletrônico da fase intermetálica observada em (a)	79
4.28 (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L10Cu, (b) Espectro de raios X por energia dispersiva (EDS), obtido por MET analítico relativo à fase intermetálica FeSi _{2,4} (Al), presente na região A da FIG.4.28 (a) e em, (c) padrão de difração eletrônico obtido da região A FIG.4.28 (a)	81
4.29 (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L40Fe, (b) Espectro de raios X por energia dispersiva (EDS), da região A da FIG.4.29 (a) e em, (c) padrão de difração eletrônico da fase intermetálica FeSi ₂ Al ₃ presente na região A da FIG.4.29 (a) ..	82
4.30 (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L10Cu, (b) Espectro de raios X por energia dispersiva (EDS), da região A da FIG.4.30 (a) e em, (c) padrão de difração eletrônico da fase intermetálica observada na região A da FIG.4.30 (a)	84

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Intermetálicos é a designação genérica atribuída às fases intermetálicas ou a compostos resultantes da combinação de vários metais que formam diferentes tipos de classes de materiais. São compostos metálicos cuja estrutura cristalina difere daquela do metal constituinte.

A importância dos intermetálicos reside no fato de que há um grande interesse nas áreas de Ciências dos Materiais e Tecnologia em relação às diferentes características que estes possam vir a conferir a determinado material em função do modo como são formados, como por exemplo, diferentes temperaturas (Sauthoff, 1995).

As propriedades obtidas pelos materiais devido à presença de intermetálicos têm sido observadas desde o início da metalurgia quando se percebeu suas aplicações, tais como conferir ao material maior dureza e resistência.

A presença de intermetálicos em matriz de silício tem sido estudada na tecnologia moderna devido às importantes aplicações desse material.

O silício grau químico (SiGQ) tem se destacado como matéria-prima de fundamental importância, sendo utilizado principalmente para a produção de silanos de onde deriva a família de silicones, lubrificantes, plastômeros, agente anti-espumante e compostos repelentes de água, e nos segmentos industriais como: a indústria de fundição, a siderurgia, a produção de ligas de alumínio, componentes cerâmicos, e indústria eletrônica (Chopra, 1989; Seo, 1996; Linde, 1998; May, 1998).

O SiGQ é obtido a partir do refino do silício metálico grau metalúrgico (SiGM), que é obtido a partir da sílica (SiO_2).

Para os fabricantes nacionais de silanos receberem um produto com características constantes e atenderem de maneira controlada e repetitiva as características do SiGQ, tem sido difícil pois os processos convencionais de refino do SiGM e a maneira como este é solidificado não garantem que as características exigidas pelos clientes sejam atendidas (Neto *et al.*, 1999).

Para que o SiGQ atenda às especificações de alto nível de pureza (baixo nível de inclusões não-metálicas) e parâmetros microestruturais (composição e distribuição de intermetálicos) devem ser realizados estudos de sua microestrutura com a finalidade de se entender melhor os processos que levam à formação das impurezas e fases intermetálicas presentes no material.

Além da distribuição dos intermetálicos, sua composição química é de fundamental importância para o comportamento químico do silício dentro do reator de síntese de silanos. Al, Fe, Ca, Si e Ti formam vários intermetálicos.

A forma como estes intermetálicos participam na reação do silício com o metilcloro ainda não é muito clara, por outro lado, é possível determinar a participação de cada um deles separadamente (Kashiwaba *et al.*, 1997).

Poucos trabalhos publicados tratam de estudos relacionados a caracterização de fases intermetálicas em silício devido ao grande interesse econômico neste material e a detenção de patentes pelos fabricantes.

A avaliação do efeito da composição química do silício e da respectiva taxa de resfriamento na microestrutura e nos graus de reatividade e seletividade é muito importante. As variáveis “teor de alumínio” e “taxa de resfriamento” devem promover modificações no tamanho de grão, tamanho de precipitado, formato e padrão de distribuição dessas fases chamadas silicetos. A presença de silicetos metálicos de Fe, Ti, Al, V, Ca, Mn, Zr e Ni, fases de óxidos e carbonetos no interior e nos contornos de grão do silício podem ser completamente caracterizados utilizando-se técnicas de microanálise (Vogelaar, 1996).

Chopra (1989), para caracterizar amostras de silício com diferentes teores de pureza, utilizou-se de várias técnicas entre elas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), espectroscopia de elétrons Auger (AES), microsonda eletrônica, espectroscopia de massa por íons secundários (SIMS) e espectroscopia eletrônica de análise química (ESCA). Neste trabalho obteve-se informações em relação ao efeito do teor de pureza e taxa de solidificação no tamanho de grão, tamanho de precipitado, forma e o padrão de distribuição dessas fases contendo silicetos.

Dubrous *et al.* (1990) caracterizaram as impurezas presentes em silício grau metalúrgico ao estudarem sua estrutura e comportamento, utilizando para este fim várias técnicas microestruturais como a microscopia óptica (MO), MEV, microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X e difração de nêutrons. Nestes estudos foram encontradas várias fases intermetálicas sendo as mais importantes: Si_2Ca , $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ (aumenta a reatividade e diminui a seletividade), $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ (não interfere na reatividade mas aumenta a seletividade), Si_2FeTi (tem efeito negativo sobre a seletividade e a reatividade), $\text{Si}_{2,4}\text{Fe(Al)}$ (influencia negativamente tanto a seletividade quanto a reatividade), $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$ e $\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_5$.

Rong (1992) em seus estudos teve por objetivo entender como o processo de produção de silício influencia no processo direto do metilclorosilano e, também, estabelecer critérios de qualidade para diferentes formulações de silício utilizados na indústria química. Para este fim realizou vários estudos em todas as fases de produção desde a matéria prima até o material final e, entre eles, a presença de intermetálicos nos materiais analisados. Foi utilizado o MEV para caracterizar as fases intermetálicas. Encontrou várias fases intermetálicas e observou que o refinamento de silício com dolomita tende a introduzir Mg na forma de Mg_2Si e a presença de metais pesados como Cr, Ni, V, e Cu produz fases intermetálicas que não são reproduzíveis em relação a sua composição.

Margaria (1996) baseado na microanálise realizou estudos relacionando a influência da taxa de solidificação e alguns parâmetros que caracterizam os intermetálicos presentes em silício utilizado para a fabricação de silicone. A caracterização verificou os intermetálicos presentes, sua composição e estrutura. O aumento do teor de cálcio na

matriz mostrou que a percentagem da fase ternária $\text{Fe}_4\text{Si}_6\text{Al}_6$ diminui enquanto a percentagem da fase quaternária $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ aumenta.

Vogelaar (1996) desenvolveu um método para medir a percentagem em área de fases intermetálicas no silício. Foram encontradas trinta fases intermetálicas distintas no estudo realizado. Várias destas fases já haviam sido discutidas em outros trabalhos, porém em seus estudos detectou fases intermetálicas com a presença de zircônio, quimicamente semelhante à fase $\text{FeSi}_{2,4}(\text{Al})$, e, também, a presença de alumínio e ferro, em fases ternárias, e de chumbo.

Com o objetivo de se obter o SiGQ com um melhor desempenho na síntese de silanos, em 1996 foi iniciado, pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), um projeto que objetivou o desenvolvimento, no Brasil, de um processo controlado para a obtenção do SiGQ de forma que este produto tivesse elevada reatividade e baixa seletividade, para a síntese de silanos (metilclorosilanos) empregados na produção de silicones. A reatividade corresponde a medida da quantidade total de metilclorosilanos, produzidos por unidade de massa de silício, alimentada no reator de síntese por unidade de tempo, enquanto que a seletividade mede a relação entre as quantidades de metiltriclorosilano e dimetildiclorosilano produzidos (Rodrigues *et al.*, 1999).

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar as fases intermetálicas presentes no material de SiGQ produzido pelo IPT, com a finalidade de fornecer informações que sirvam para um melhor entendimento em relação à formação de intermetálicos durante a obtenção do SiGQ pelas diferentes formas de solidificação utilizadas: resfriamento em lingoteira de cobre, de ferro, de material refratário e pelo processo de atomização.

Muitas destas fases intermetálicas são indesejáveis e sua caracterização é uma informação bastante útil para se entender o efeito do nível de pureza e taxa de solidificação no tamanho de grão, tamanho do precipitado, formato e o padrão dessas fases chamadas de silicetos. A presença de silicetos metálicos de Fe, Ti, Al, V, Ca, Mn, Zr e Ni, fases de óxidos no interior e nos contornos de grãos do silício foram caracterizados utilizando-se técnicas de microanálise combinadas com a microscopia óptica e eletrônica.

As metas específicas deste trabalho foram:

- identificar por microanálise (EDS) os principais intermetálicos presentes na microestrutura das amostras produzidas;
- aplicar métodos para determinação de tamanho de grão do silício obtido;
- caracterizar por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Transmissão (MET) os intermetálicos no material produzido.

As amostras de SiGQ analisadas foram desenvolvidas pelo Departamento de Engenharia Química e Metalúrgica do IPT com participação do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e faz parte do projeto FINEP/PADCT/ Convênio nº 54.95.0683-00.

C A P Í T U L O 2

CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 Intermetálicos

Os intermetálicos se tornaram objeto de estudos científicos com o desenvolvimento da Metalurgia Física e o primeiro exemplo relatado da formação de intermetálicos foi em 1839 por Karsten, na Alemanha. Importantes estudos foram realizados por Kurnakov, 1900 e 1914, Tammann, 1903 e 1909 e por Westbrook em 1967 e 1970 (Rong, 1992).

Os primeiros estudos realizados com os intermetálicos relacionavam-se à estabilidade de fase, equilíbrio de fase e secções de fase, com intuito de se estabelecer diagramas de fases, assim como estudar várias propriedades como magnetismo, supercondutividade e propriedades mecânicas dos materiais em relação à presença dos intermetálicos (Sauthoff, 1995).

No silício solidificado impurezas metálicas como Al, Ca, Fe, Ti e outros metais ocorrem em áreas distintas, que contêm uma série de compostos intermetálicos (Rong 1992).

Na figura 2.1 observamos uma micrografia obtida por MEV através da imagem de elétrons retroespalhados, onde é possível a observação de intermetálicos pelos diferentes tons de cinza presentes, que refletem a média do número atômico na fase. A rede cristalina do silício possui a menor média de número atômico e, por esta razão, é representada pelas áreas mais escuras na micrografia. As áreas mais claras são as que possuem titânio e ferro, que, tipicamente, ficam ao redor de outras fases intermetálicas.

As fases mais difíceis de serem separadas são as de $\text{FeSi}_{2,4}(\text{Al})$, $\text{Al}_6\text{CaFe}_4\text{Si}_8$ e silicetos de Al-Fe, por aparecerem nas micrografias em regiões de tons de cinza semelhantes.

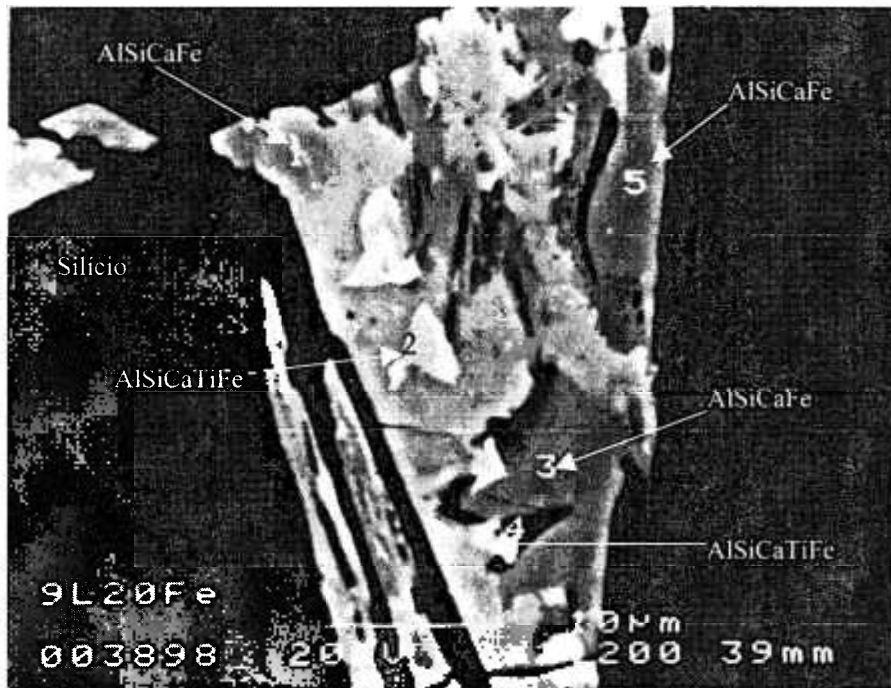


FIGURA 2.1 - Micrografia eletrônica obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de SiGQ 9L20Fe através da imagem de elétrons retroespalhados.

O contraste de número atômico ocorre porque a quantidade de emissão correspondente a elétrons de alta energia (acima de aproximadamente 100eV) aumenta linear e rapidamente com o número atômico até $Z=45$ e depois mais lentamente para os elementos mais pesados. Deste modo é possível utilizar imagens de elétrons retroespalhados para detectar diferenças de composição caso essas diferenças resultem em diferentes números atômicos. O contraste de número atômico permite, sob condições ideais, distinguir elementos de números atômicos adjacentes até $Z=20$ (Kestenbach & Botta Filho, 1994).

O tamanho, forma e composição de áreas intermetálicas em uma matriz de silício são determinados pelo teor total de impurezas, a solidificação e o processo de

resfriamento. A fundição e as propriedades de resfriamento influenciam no tipo de fase intermetálica formada, mas são menos importantes do que a composição química.

As fases intermetálicas encontradas em amostras de SiGQ podem ser classificadas como secundária, ternárias e quaternárias (Vogelaar, 1996).

Na tabela 2.1, a seguir, são apresentados os compostos intermetálicos mais comuns encontrados em matriz de silício segundo Rong (1992).

TABELA 2.1 – Principais compostos intermetálicos presentes em matriz de silício

Fórmula	Composição típica (% At)	Observações
FeSi ₂ (Al)	Fe-Si-Al 29,8-67,9-1,3 29,7-62,1-8,2 30,5-59,3-10,2 n=96	FeSi ₂ é freqüentemente observado, normalmente contém um pouco de Al. A presença de pouco alumínio origina o composto de fórmula FeSi ₂ (Al).
CaSi ₂	Ca-Si 33,8-66,2 n=24	CaSi ₂ é encontrado no estado puro, mas às vezes pequenas quantidades de Al e Fe podem ser observadas como impurezas.
FeSi ₂ Ti	Fe-Si-Ti-Al-Mn-V 22,6-49,6-21,6-2,6-0,8-1,6 22,6-48,6-23,9-1,4-3,5-0 n=45	No SiGQ todo Ti é encontrado na forma de FeSi ₂ Ti.
Al ₂ CaSi ₂	Al-Ca-Si-Mg 39,0-20,6-39,3-1,1 n=11	Esta fase é muito comum na matriz de silício com alto teor de Ca e Al.
Al ₈ Fe ₅ Si ₇	Al-Fe-Si 40,2-23,9-35,9 n=21	Quatro fases intermetálicas contendo Al, Fe e Si podem ser observadas. Fases com composição intermediária foram encontradas porém sem ser possível distingui-las.
Al ₉ Fe ₅ Si ₈	Al-Fe-Si 44,7-15,5-39,8 n=9	
Al ₅ Fe ₂ Si ₃	Al-Fe-Si 49,6-20,2-30,2 n=15	
Al ₃ FeSi ₂	Al-Fe-Si 52,9-12,3-33,7-1,1 n=10	
Al ₆ CaFe ₄ Si ₈	Al-Si-Fe-Ca 41,8-32,0-21,4-4,8 n=61	Este é o único tipo de fase quaternária.

Fonte: Rong (1992), n – número de observações.

Para as fases binárias no sistema Fe-Si, para uma taxa de resfriamento usual, o composto Si_2Fe (α -leboite) não se forma, mas a alta temperatura a estrutura (β -leboite) permanece estável para a temperatura ambiente. Sua fórmula química é $\text{Si}_{2,4}\text{Fe}$.

Durante uma longa recristalização a 700°C a reação eutética, apresentada em 1.1, ocorre e o estado de equilíbrio é alcançado.



O elemento químico alumínio está sempre presente neste composto e altera sua fórmula.

A fase intermetálica binária Si_2Ca , contém impurezas tais como alumínio (acima de 2% em massa) e cobre.

A formação de um composto ternário a partir de Al-Si-Ca é possível, estes elementos formam um composto ternário cuja fórmula é $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$. Este composto contém ferro (0,4 % em massa).

No caso dos elementos Fe-Si-Ti, o titânio está precipitado na fase Si_2FeTi , que contém Al (acima de 5% em massa).

No caso dos elementos Al-Fe-Si, podemos distinguir duas famílias com as composições: $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$ ou $\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_5$. A identificação de uma ou outra fase está relacionada aos teores obtidos em percentagem atômica para as amostras analisadas. A segunda fase se diferencia da primeira, pois contém uma quantidade maior de ferro e pequena variação na homogeneidade (Rong, 1992).

Li *et al.* (2000) estudaram o sistema ternário Al-Si-Fe em ligas leves preparadas a partir de alumínio e ferro de alta pureza e silício grau eletrônico (SiGE). Estes autores comentam que, nos vários estudos realizados em relação à composição desta fase ternária, vários autores apresentaram resultados diferentes. A partir de estudos termodinâmicos propuseram as seguintes fases ternárias para o sistema Al-Si-Fe: $\tau_5(\text{Al}_{72}\text{Fe}_{18}\text{Si}_{10})$, $\tau_{10}(\text{Al}_{60}\text{Fe}_{25}\text{Si}_{15})$, $\tau_{1a}(\text{Al}_{42}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{19})$, $\tau_{1b}(\text{Al}_{40}\text{Fe}_{40}\text{Si}_{20})$, $\tau_9(\text{Al}_{36}\text{Fe}_{36}\text{Si}_{28})$.

As fases quaternárias a partir de Al-Ca-Fe-Si, formam o composto intermetálico $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ cuja estrutura cristalográfica tem sido estudada na Universidade de Paris-Sud. O parâmetro de rede deste composto foi determinado usando padrões de difração de elétrons. Esta fase se cristaliza no sistema triclinico e contém acima de 120 átomos (Vogelaar, 1996).

A estequiometria do composto formado varia de certo modo, de estudo para estudo, pois não há uma relação adequada entre a fórmula e a composição verificada. Segundo Rong(1992), Schüssler *et al.* utilizaram para a fase quaternária de Al-Ca-Fe-Si a fórmula $\text{Al}_4\text{CaFe}_4\text{Si}_6$. Em análise similar Margaria *et al.* (1996) atribuíram a esta fase quaternária a fórmula $\text{Al}_6\text{CaFe}_4\text{Si}_8$.

2.2 Histórico, Ocorrência e Preparação do Silício

O silício elementar foi preparado pela primeira vez por Berzelius, em 1823, que colocou tetrafluoreto de silício na presença de potássio aquecido. Contudo, acredita-se que Gay Lussac e Thernad já haviam tentado obter silício amorfo pelo mesmo método, em 1809. O que Berzelius conseguiu foi um produto mais puro, resultante de filtrações prolongadas, preparando também o silício a partir da reação de fluorsilicatos de potássio com o próprio potássio .

Na sua forma cristalina, o silício só viria a ser obtido por Deville, em 1854, pela eletrólise de cloreto de sódio-alumínio impuro com cerca de 10% de silício. Já no princípio do século, aproximadamente 1907, Potter estudou a interação da sílica com o carbono, que serviu de base ao processo de obtenção de silício para fins comerciais durante todo o século XX .

O silício elementar é preparado comercialmente pelo aquecimento de dióxido de silício com carvão coque em fornalhas elétricas. Para se obter silício monocristalino recorre-se ao método de Czochralski que consiste em introduzir uma semente cristalina em silício fundido baixando-se lentamente a temperatura para que se dê a cristalização.

Na natureza o silício se apresenta combinado com o oxigênio, na forma de dióxido de silício, e com o oxigênio e diversos metais, na forma de silicatos, são um grupo de compactos muito extenso, surgindo da combinação de íons metálicos ou íons negativos bastante complexos com unidades de SiO_4 .

O dióxido de silício, SiO_2 , vulgarmente chamado de sílica que ocorre na natureza, se apresenta em três formas cristalinas distintas: quartzo, tridimita e cristobalita, sendo que, estas duas últimas, encontram-se em rochas vulcânicas e não têm aplicações industriais. O quartzo é muito comum e ocorre no granito, na areia e em arenitos.

O silício é o segundo elemento químico do grupo IV-A da tabela periódica dos elementos e se caracteriza por ser um elemento estável, relativamente leve e de grande abundância. Sua presença na crosta terrestre é estimada em torno de 25 a 28%, o que o torna o segundo elemento mais abundante, superado apenas pelo oxigênio.

O silício é um dos elementos mais usados em aplicações que envolvem a indústria de fundição, siderurgia, produção de ligas de alumínio, componentes cerâmicos, silicones e na indústria eletrônica.

Para essas aplicações exige-se diferentes níveis de pureza do silício, desde o grau metalúrgico até o grau eletrônico, para a indústria de circuitos integrados. Durante os últimos anos, tem-se realizado inúmeros trabalhos para melhorar a qualidade do silício produzido por eletrometalurgia (Chopra, 1989; Margaria, 1996).

O silício é classificado em quatro categorias de acordo com o teor de impurezas nele presentes, silício grau metalúrgico (SiGM), silício grau químico (SiGQ), silício grau solar (SiGS) e silício grau eletrônico (SiGE) (Seo, 1996).

A alta demanda por silício e a alta incidência do preço desta matéria-prima em seus produtos levou os consumidores de SiGQ a exigirem melhor controle de outros fatores além da composição química do silício empregado na fabricação de silicones.

O Brasil é um dos maiores produtores de silício do mundo, cerca de 350.000 ton. em 2000, sendo que quase a totalidade desta produção é destinada ao mercado externo (DNPM, 2002).

Para consolidar esta posição no mercado internacional há a necessidade de se produzir um material que esteja de acordo com as especificações do silício de grau químico (SiGQ), pois a maior demanda deste material se deve ao fato de que novos empregos para polímeros de silicones têm sido constantemente desenvolvidos (Rodrigues *et al.*, 1999).

Do ponto de vista metalúrgico, uma ênfase constante e intensa tem sido aplicada para melhorar a qualidade final do silício por meio de um controle mais acurado, com relação à composição química inicial do material. Para atingir essa qualidade diversos desenvolvimentos têm ocorrido, inicialmente em escala de laboratório.

2.2.1. Produção de Silício

O silício industrial é obtido pela redução da sílica pelo carbono a alta temperatura.



Esta reação extremamente endotérmica requer uma grande quantidade de energia sendo necessária a utilização de fornos elétricos especiais. A temperatura da reação é de cerca de 1900 °C e, a esta temperatura, o carbono reduz a maior parte dos óxidos, ocorrendo a introdução de impurezas no silício. Para minimizar a introdução de impurezas no silício, há a necessidade de se utilizar matérias-primas extremamente puras (Dubrous *et al.*, 1990).

2.2.2 Produção do Silício Grau Metalúrgico (SiGM)

O silício grau metalúrgico é produzido em um forno a arco voltaico submerso, pela redução do quartzo (sílica) pelo carbono, proveniente de carvão e madeira. O processo pode ser descrito como apresentado na Equação 2.1.

A reação ocorre entre 1800-2000°C e envolve algumas reações intermediárias.

As principais reações intermediárias são a formação do monóxido de silício que se converte novamente em sílica quando em contato com a atmosfera oxidante dentro do forno. A formação de carbeto de silício (SiC) é também importante. A seguir são apresentadas as reações para o processo descrito conforme Rong (1992) e Larochelle *et al.* (1998).



As impurezas entram no processo principalmente devido à matéria-prima e aos eletrodos. O silício fundido retirado do forno possui tipicamente 98,5% em massa de silício, o restante é constituído por impurezas como ferro, alumínio, cálcio e elementos-traço. São considerados “elementos-traço” aqueles cuja concentração é inferior a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$. A quantidade dessas impurezas está diretamente relacionada com a qualidade do quartzo e do carvão.

Rong (1992) realizou ensaios com matéria-prima proveniente de três fornecedores diferentes e para os SiGM obtidos verificou quantidades diferentes de Fe, Al, Ca e Ti.

O alumínio e o cálcio aparecem como impurezas no quartzo e nos materiais redutores. Os materiais que possuem carbono em sua composição são responsáveis por 60-70% do Al e de 90-95% de Ca. O alumínio presente no quartzo se encontra em menor

disponibilidade para a redução e tende a se acumular na forma de um silicato viscoso. Quando o teor de cálcio aumenta no forno ocorre uma troca na reação entre alumínio e cálcio na fase fundida. O aumento de óxido de cálcio (CaO) na escória reduz a viscosidade e a fase da escória escorrerá junto com o silício fundido. O silício fundido também possui outras fases não-metálicas, na maioria carbeto formados por sub-reações e óxidos do revestimento do forno (Neto, 1991, Rong, 1992).

A quantidade de fases não metálicas depende diretamente da operação do forno. Quando a operação do forno é adequada e estável, praticamente não se observam fases não metálicas (Baud & Margaria, 1998).

Na operação do forno, alguns elementos voláteis como Na, K, Mg, S e P, evaporam junto com os gases e poeiras eliminados. O elemento ferro e elementos mais nobres que o Si como Ti, V, Cr e Ni, entre outros, são recolhidos no silício em alta quantidade, se comparados à quantidade adicionada.

O SiGM apresenta uma qualidade instável em relação à presença de Al e Ca e também às formas não metálicas. O teor de alumínio é considerado pelos produtores de silício como sendo o mais importante parâmetro de controle na panela de fundição (Eie *et al*, 1998). Para que possa ser aplicado à indústria química na fabricação de silicone, silício policristalino, polisilício, etc., um processo de purificação ou refinamento é necessário para se melhorar a qualidade desta matéria-prima, ou seja, produzir o SiGQ.

2.2.3 Produção do Silício Grau Químico (SiGQ)

O silício purificado é produzido a partir do silício fundido que é transferido do forno para uma panela de fundição. O processo de refinamento é realizado pela passagem de gás oxigênio ou de ar através do fundido, juntamente com a adição de aditivos da escória, como sílica, óxido de cálcio, dolomita (óxido de cálcio ou magnésio) e/ou fluoreto de cálcio (Prokhorov *et al.*, 1998).

O refinamento reduz a presença de elementos como Al, Ca e Mg. Há a possibilidade de se remover Al e Ca do material resultante da fusão de silício apenas se adicionando sílica e assim produzindo mais silício, porém na prática esta situação é diferente.

A temperatura do silício quando este é retirado do forno é cerca de 1500-1700°C, mas a dissipação da temperatura nas adjacências é grande. O oxigênio é utilizado como combustível para evitar o resfriamento do silício na panela de fundição. O silício se oxidará novamente o que resultará em seu consumo. O ar ou gás inerte não age apenas como refrigerante, mas é necessário para promover movimento dentro da panela de fundição (Rong, 1992).

O refinamento realizado na ausência de ar fará com que a distribuição da temperatura seja heterogênea na panela de fundição resultando no resfriamento do fundido na parte superior e nas paredes da panela de fundição. Após a oxidação das impurezas, as fases da escória devem ser removidas do silício fundido. Este procedimento é realizado para se assegurar que a fase que contém a escória possua uma densidade suficientemente diferente do silício e uma viscosidade baixa o suficiente para facilitar a separação, porém alta suficientemente para que fique na panela de fundição durante o processo de transferência do silício purificado.

A fase de escória será separada do silício e ficará depositada no fundo da panela de fundição ou flutuará. Parte da escória também poderá se fixar às paredes. Alto teor de CaO (óxido de cálcio) produz uma escória que se deposita no fundo da panela de fundição. Baixa quantidade de CaO produzirá uma escória que flutuará. Um grande cuidado deve ser tomado para evitar que a quantidade de CaO produza uma escória com a mesma densidade do silício. A viscosidade também varia conforme a composição da escória. Grandes quantidades de CaO diminuem a viscosidade enquanto a sílica em maior quantidade aumenta a viscosidade. Aditivos como dolomita e CaF_2 (fluoreto de cálcio) diminuem a viscosidade mas algumas precauções devem ser tomadas com o CaF_2 pois pode haver a produção de HF (ácido fluorídrico) se o material não estiver completamente seco.

O processo químico se mantém em equilíbrio a altas temperaturas. A redução da temperatura aumenta as constantes de equilíbrio, sendo que um refinamento mais eficiente é obtido a temperaturas mais baixas.

A seguir, o silício refinado é transferido para um resfriador para sua solidificação. Esta parte do processo é de crucial importância para a qualidade do silício já que nesta fase ocorre a separação do material purificado da escória.

O tamanho e material do resfriador é variável dependendo do fabricante. A espessura do molde varia tipicamente entre 5 e 50cm e o ferro é o material freqüentemente usado como lingoteira. Para se evitar contaminação, por exemplo de ferro, o resfriador é protegido com um revestimento interior antes da modelagem. Estes revestimentos podem ser peças de silício, sílica, microsíllica, carbono e etc.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os métodos e equipamentos que foram necessários para a realização da parte prática do trabalho desenvolvido, bem como a descrição das amostras utilizadas.

3.1. Amostras analisadas

Realizou-se a amostragem do silício e, em seguida, o lingotamento em diversos moldes cilíndricos de materiais distintos como: cobre (Cu), que possibilita alta velocidade de resfriamento, ferro com revestimento interno de material refratário (R), que possibilita menor velocidade de resfriamento, em relação ao molde de ferro (Fe), que possibilita velocidade de resfriamento intermediária, comparando-se com o cobre e o material refratário. Obtiveram-se lingotes de silício com 170 mm de diâmetro e espessura variável, de dez, vinte e quarenta milímetros, bem como, amostras obtidas por atomização a gás, na forma bruta e moída.

As amostras de silício grau químico analisadas (9L10Cu, 9L20Fe, 9L10R, 9L10Fe, 9L40Fe) foram fornecidas pelo IPT.

A sigla utilizada na denominação de cada amostra fornece informação do ensaio, lote, espessura da amostra e tipo de lingoteira de origem (9L10Cu, 9-número do

ensaio, L-lote, 10-espessura da amostra em mm, Cu-lingoteira de cobre; Fe-lingoteira de ferro e R lingoteira de ferro revestida de material refratário).

A obtenção das amostras de silício grau químico foi realizada pelo IPT empregando-se dois processos, visando variar a velocidade de resfriamento: atomização a gás inerte e solidificação em molde metálico.

O objetivo do emprego da atomização a gás foi o de se verificar a possibilidade de emprego de uma tecnologia alternativa à atomização visando um melhor desempenho do material. O lingotamento em molde metálico é uma prática convencional, porém a comparação de seu desempenho com o processo de atomização se mostrou interessante ao se utilizar diferentes condições de extração de calor do molde.

As amostras atomizadas foram produzidas em um atomizador a gás inerte (marca PSI-HERMIGA). A Figura 3.1 ilustra esquematicamente a configuração do atomizador utilizado, conforme Rodrigues *et al.* (2001).

O produto da desintegração do filete é um material particulado, cuja granulometria depende das variáveis de atomização, tais como: diâmetro do filete produzido (depende do diâmetro do orifício do bico “tip” de passagem do filete de metal líquido), pressão na câmara de fusão (velocidade do filete) e pressão de atomização (velocidade do gás de atomização – argônio).

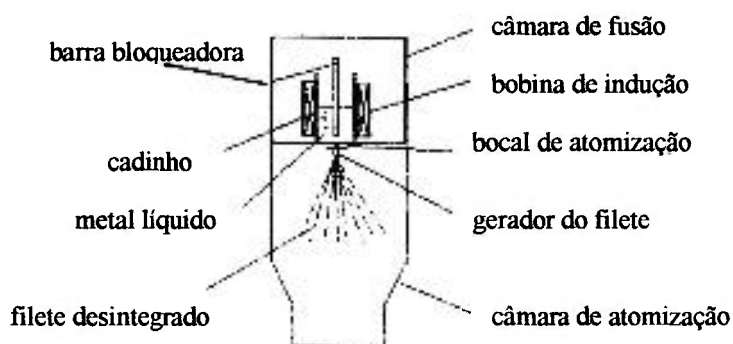


FIGURA 3.1 - Esquema do atomizador a gás utilizado na granulação/atomização de silício

Foram realizados pelo IPT dois conjuntos de experimentos de atomização. No primeiro conjunto, o objetivo foi avaliar qualitativamente o efeito das principais variáveis de atomização e, no segundo, determinar o efeito do teor de alumínio no desempenho durante a síntese de silanos, considerando diferentes taxas de resfriamento. A composição química do silício empregado nestes ensaios praticamente não sofreu alteração. Os valores típicos são: 0,082% Al, 0,028% Ca e 0,29% de Fe. No segundo conjunto de atomizações as variáveis investigadas foram: a taxa de resfriamento e o teor de alumínio.

Os lotes atomizados foram classificados em três faixas granulométricas: faixa grossa (g) com $500\mu\text{m} < g < 1410\mu\text{m}$, faixa fina (f) com $210\mu\text{m} < f < 500\mu\text{m}$ e bruto de atomização (BA) com $44\mu\text{m} < \text{BA} < 210\mu\text{m}$. As amostras atomizadas apresentam diferenças em relação a taxa de resfriamento e quanto às características físicas das partículas.

No caso das amostras preparadas em lingoteiras, as mesmas foram preparadas através do refino de silício em forno de indução empregando escórias sintéticas, de forma a garantir a composição química desejada. Neste caso variou-se o teor de Al (0,09 a 0,32%), mantendo-se os teores de Fe (0,25-0,30%) e Ca(0,015-0,025%). A temperatura utilizada foi de 1550 °C. Os moldes utilizados foram de cobre (Cu) (alta velocidade de resfriamento), ferro (Fe) (velocidade de resfriamento intermediária) ou ferro com revestimento interno de material refratário (R) (menor velocidade de resfriamento).

3.2. Procedimento de preparo das amostras para análise microestrutural

O preparo das amostras foi realizado seguindo-se a etapa do corte da amostra, com disco adiantado e embutimento, na qual a superfície plana foi posteriormente lixada, utilizando carbeto de silício (SiC) com granulometria de 600 μm inicialmente e passando-se posteriormente para SiC com granulometria de 1000 μm . O processo conhecido como esmerilhamento foi o adequado em virtude da amostra ser porosa e mole (Fazano, 1980). Após o lixamento com a suspensão de SiC, a mesma foi levada para o polimento, sendo que, antes desta etapa, foi limpa utilizando-se ultra-som por 15 minutos.

Para o ensaio em cada um dos equipamentos, relacionados a seguir, foi necessário procedimento e preparo diferentes da amostra como descrito a seguir.

3.2.1 Procedimento utilizado na análise microestrutural por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Microsonda Eletrônica

- Embutimento das amostras a frio em resina de poliéster.
- Corte longitudinal da amostra com equipamento ISOMET 1000 (dotado de disco adiamantado), obtendo-se placas de espessura maior do que 1 cm.
- Lixamento das amostras, utilizando a técnica de esmerilhamento, na qual o material é lixado sobre uma placa de vidro contendo carbeto de silício granuloso (granulometria de 600 e 1000 μm)
- Polimento das amostras com pasta de diamante com diferentes granulometrias (na seqüência: 9 μm , 6 μm , 3 μm , 1 μm , $\frac{1}{4}$ μm), sendo que a cada mudança de estágio da granulometria as amostras foram lavadas e secas para que não houvesse contaminação no pano de polimento.
- Após o preparo, as amostras foram analisadas inicialmente no MO para análise e determinação do tamanho de grão sendo que, para análise no MEV as amostras foram recobertas com carbono amorfo para observação dos principais intermetálicos presentes.
- Para a observação da amostra na microsonda eletrônica, além das etapas anteriores, a mesma foi submetida a recobrimento com carbono. Utilizou-se um metalizador da marca Edwards Auto 306 com controlador de espessura, com o qual pode-se controlar a espessura da camada de carbono em 250 μm , utilizando-se prato giratório para que a deposição da camada de carbono fosse uniforme sobre a amostra.

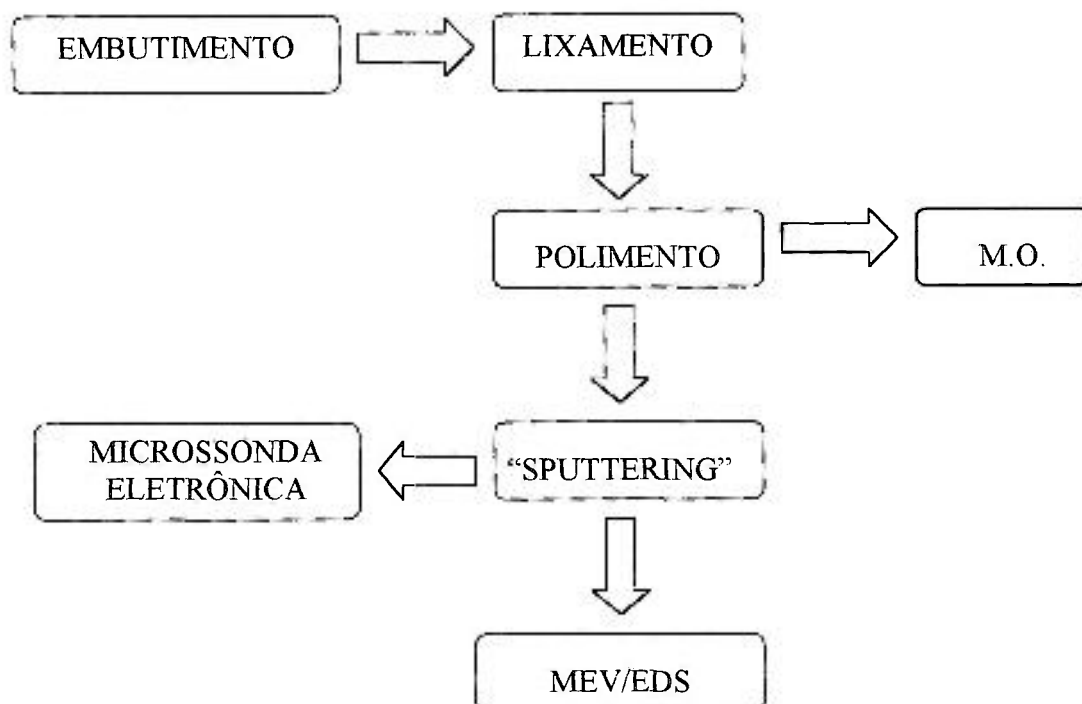


FIGURA 3.2 – Fluxograma do procedimento utilizado para a preparação das amostras de SiGQ, para análise microestrutural em Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Microsonda Eletrônica

O diâmetro da sonda para análise de cada região foi de 1 μm (conforme fabricante), e em cada fase, de acordo com o contraste apresentado, foram realizadas diversas microanálises, obtendo-se uma análise qualitativa e semiquantitativa da região estudada.

Na Figura 3.3 (a) é apresentada a micrografia eletrônica de varredura da amostra de SiGQ 9L40Fe, utilizando a imagem de elétrons retroespalhados na qual podemos observar os contornos de grão e a existência de poros. Os intermetálicos estão presentes no contorno de grão como podemos visualizar nas Figuras 3.3 (b) e (c). A partir do contraste de número atômico apresentado pelos elementos químicos que estão presentes na amostra, podemos distinguir duas áreas distintas, uma, extremamente escura, que corresponde a matriz de silício e, uma outra, mais clara, que corresponde aos intermetálicos presentes na amostra. Esta área foi dividida em cinco regiões distintas a

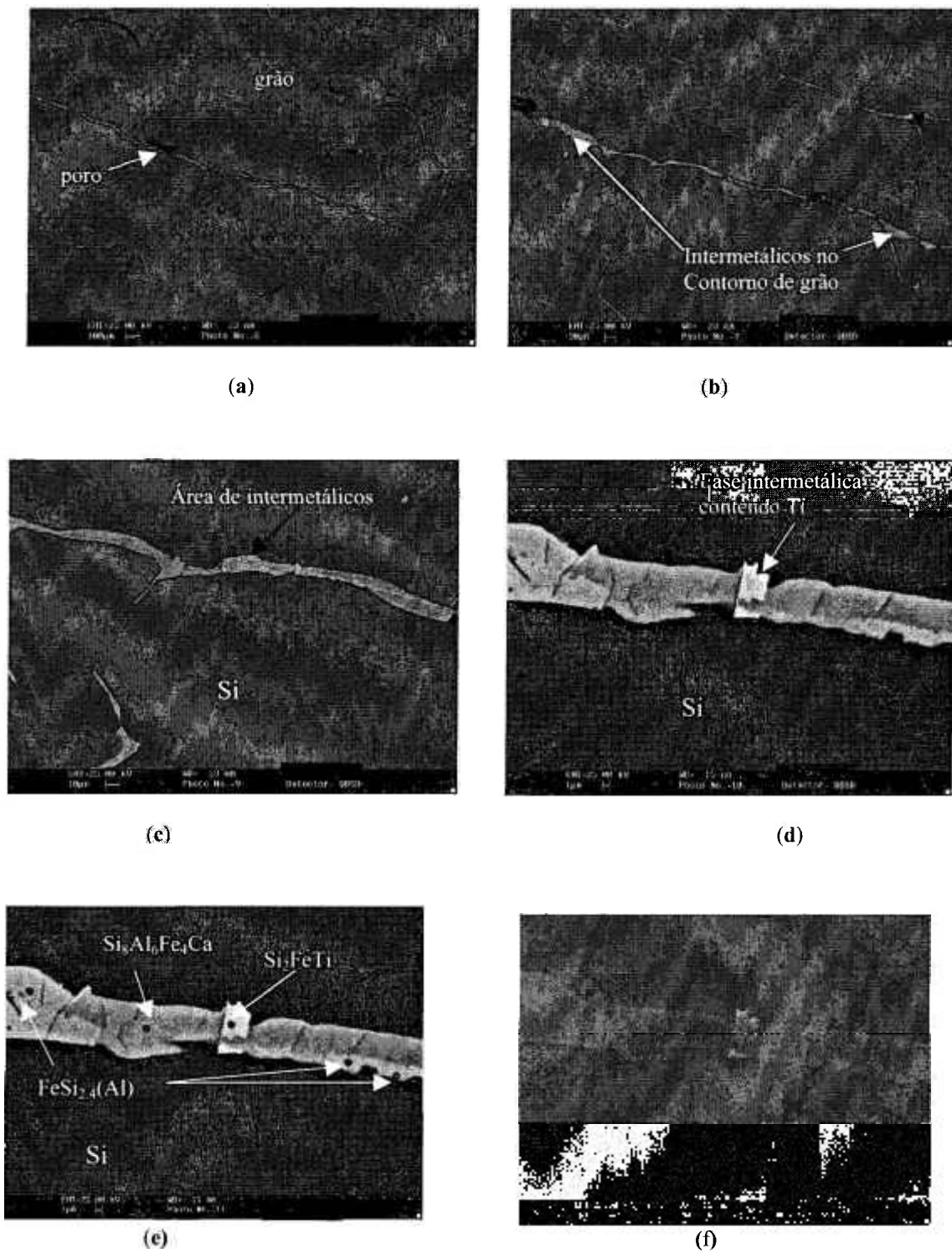


FIGURA 3.3 – Micrografias eletrônicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de SiGQ 9L40Fe. De (a) até (e) imagem de elétrons retroespalhados e (f) imagem de elétrons secundários.

partir do contraste de número atômico apresentado, conforme Figuras 3.3 (d) e (e), nas quais posteriormente foi realizada a microanálise por espectrometria de energia dispersiva (EDS). Esta análise qualitativa e semiquantitativa, permitiu distinguir as fases intermetálicas Si_2FeTi , $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ e $\text{FeSi}_{2,4}(\text{Al})$, sendo que a fase ternária que contém titânio apresentava maior brilho, sendo facilmente distinguida na área de intermetálicos estudada.

A Figura 3.3 (f) apresenta a mesma área de intermetálicos da Figura 3.3 (e), com a utilização da imagem de elétrons secundários, onde não é possível observar a diferença de tonalidade das fases intermetálicas formadas.

Para a realização destes ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Jeol, modelo JXA 6400 com sistema EDS da marca Noran
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca LEO, modelo 440i, com sistema EDS marca Oxford Link
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Philips com sistema EDS da marca Edax
- Microscópio Óptico da marca “Carl Zeiss Jena”, as imagens foram obtidas por uma câmera digital acoplada ao microscópio, aumento da ordem de 100 vezes sendo que posteriormente as imagens foram registradas e tratadas utilizando-se o programa “IMAGE PRO PLUS 3”.
- Microsonda Eletrônica da Marca JEOL, modelo JXA 8600 acoplada a um sistema de microanálise por EDS da marca NORAN, aumento fixo de 400 vezes.

3.2.2 Procedimento utilizado na análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

- Corte longitudinal da amostra com equipamento ISOMET 1000 (dotado de disco adiamantado), obtendo-se placas de espessura de 0.5mm.
- Obtenção de discos com 3mm de ϕ utilizando um cortador ultra-sônico abrasivo, marca GATAN, e punção com bordas diamantadas conjugadas com uma solução de álcool etílico P.A. e carbetto de silício – SiC- (granulometria 1000 μm).
- Controle da redução da espessura da amostra utilizou-se o equipamento “dimpler” da marca GATAN, dotado de lupa estereoscópica e sistema de luz transmitida.
- Fixação da amostra com bálsamo do Canadá, em suporte de vidro (Pyrex).
- Desbaste mecânico realizado alternando-se as faces da superfície da amostra até espessura menor que 100 μm e aparência translúcida quando da incidência de luz transmitida observada por lupa estereoscópica acoplada ao equipamento.
- Bombardeamento da amostra após redução da espessura por feixe de íons (ion beam milling) para perfuração sob ângulo raso (12° a 15°) e tensão de 4 a 5kV, a fim de se obter uma área fina para observação ao MET.
- Recobrimento das amostras com carbono amorfo, através do sistema de “sputtering”, e então realizadas as análises no MET.

Utilizou-se nestas análises um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), da marca Jeol de 200kV (IPEN) e Philips modelo CM200 (200kV) com dispositivo de microanálise por EDS-EDAX (IFUSP).

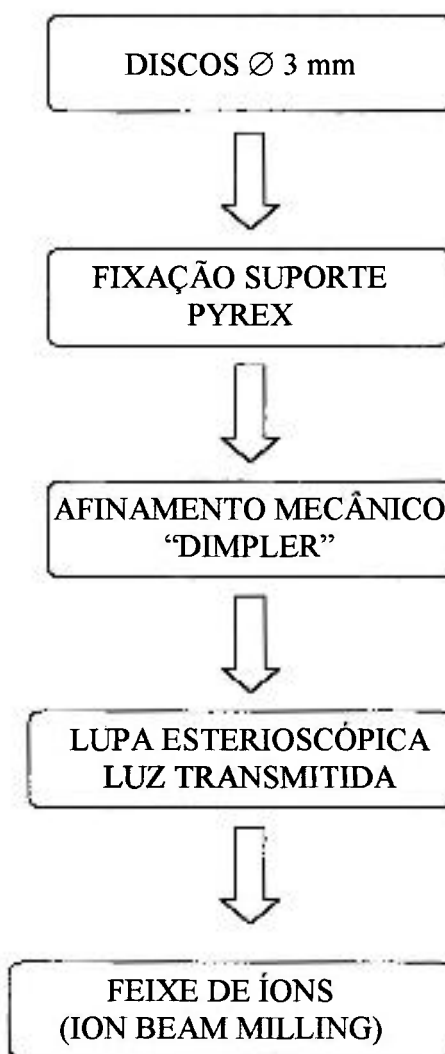


FIGURA 3.4 – Fluxograma do procedimento utilizado para a preparação das amostras de SiGQ, para análise microestrutural Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

3.2.3 Procedimento utilizado na análise microestrutural por Difração de Raios X (DRX)

- Corte de uma folha fina de amostra, com 1 mm de espessura e área superficial de 225 mm², com a utilização de disco adiantado acoplado à Isomet.

- Fixação da amostra em uma lâmina de vidro.
- Análise da amostra a partir de um feixe de raios X, com tubo com anteparo de Cu.

Foi utilizado nestas análises um Difratorômetro de Raios X (DRX), marca Philips, modelo PW1710, com tubos com anteparo de Cu, gerando raios X de comprimento de onda $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, variando-se a tensão entre 35 e 40 kV, e da corrente entre 30 e 35mA, sendo que os difratogramas obtidos foram posteriormente analisados em conjunto com o “software” APD (Philips Instruments), com acesso ao banco de dados das fichas do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.2.4 Procedimento utilizado para Análise por Ativação com Nêutrons (AAN)

- Corte das amostras brutas em lâminas de espessura de 2 mm.
- Lavagem das amostra com água destilada e acetona P.A.
- A secagem das amostras foi realizada em estufa a 100 °C.
- Irradiação de cerca de 80 mg de amostra juntamente com os padrões dos elementos de interesse.
- Irradiação de 1 minuto para os elementos de meia-vida curta (^{51}Ti , ^{49}Ca , ^{56}Mn , ^{52}V , ^{66}Cu), no reator IEA-R1m, sob fluxo de nêutrons da ordem de $10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- Irradiação para os radioisótopos Cr, Fe, Zr e Ni, de meia-vida longa, sob o fluxo de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- Medição, após o tempo de decaimento adequado, das atividades gama induzida de amostras e padrões num espectrômetro de raios gama.

- Processamento dos espectros utilizando-se o programa de computação VISPECT2 e cálculo da concentração dos elementos pelo método comparativo de análise por ativação por nêutrons.

3.3 Tamanho de grão

O tamanho médio dos grãos apresentados pelas amostras analisadas foi de $(5,3 \pm 1,6) \mu\text{m}$.

Uma figura clássica de estrutura de grão formado na produção de SiGQ em um lingote é apresentada na figura 3.5.

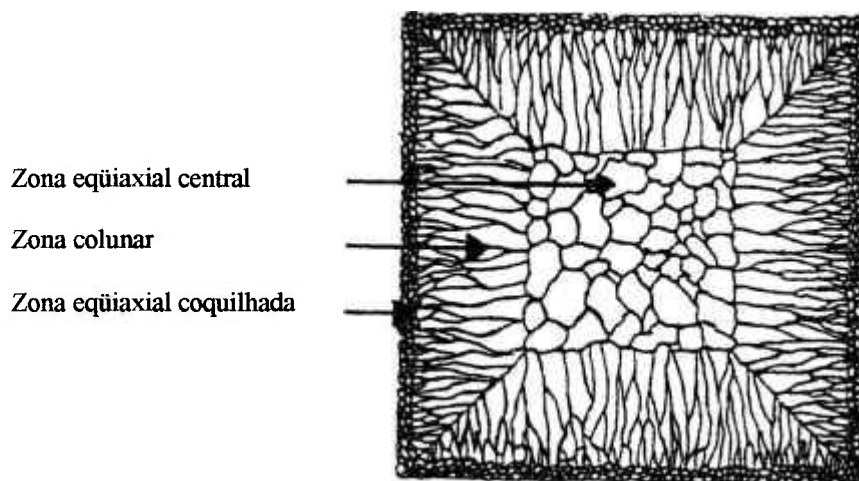


FIGURA 3.5 - Estrutura de grãos formados na produção de SiGQ

Na Figura 3.5, é possível visualizar três zonas formadas em um lingote: a equiaxial central, a colunar e a equiaxial coquilhada. É possível que uma destas zonas esteja ausente (Rong, 1992; Kurz & Fisher, 1992; Ohno, 1988).

A zona equiaxial coquilhada é caracterizada por uma orientação randômica devido ao rápido resfriamento do fundido. Quando a temperatura se estabiliza, o crescimento do grão passa a se comportar como o da região colunar e o da região equiaxial central.

O crescimento de grão na região colunar é típico por apresentar o crescimento de dendritas no fundido sendo que a estrutura da fase sólida depende do tipo de crescimento dendrítico.

O duplo crescimento no silício pode produzir uma estrutura intermediária. A zona colunar é caracterizada pelo fluxo de aquecimento e pela direção de crescimento.

O crescimento do grão na região equiaxial central é devido a uma forte nucleação dos agentes presentes. Tem sido demonstrado que a multiplicação de grãos causada pelo reaquecimento dos braços dendríticos é uma importante fonte para este tipo de crescimento.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização do Silício Grau Químico (SiGQ), a partir das amostras preparadas por refino de silício em forno de indução à temperatura em 1550 °C.

A caracterização microestrutural inclui a microscopia eletrônica de varredura, para o estudo das fases intermetálicas, nas quais se pôde realizar a microanálise qualitativa e semiquantitativa, utilizando-se a espectroscopia de raios X por energia dispersiva, das fases intermetálicas presentes nas amostras; microscopia óptica, microscopia eletrônica de transmissão, microsonda eletrônica e difratometria de raios X. Também foi realizada a análise por ativação de nêutrons para algumas amostras com a finalidade de se obter a concentração dos elementos: Ca, Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, Ti, V e Zr.

4.1. Caracterização microestrutural por microscopia óptica (MO)

Foram observadas por microscopia óptica as faces seccionadas e polidas das amostras de silício grau químico (SiGQ) e obtidas imagens para as amostras resfriadas em lingoteira de ferro, de cobre e de material refratário, assim como para as obtidas pelo processo de atomização a gás.



FIGURA 4.1 - Microscópio metalográfico da marca Karl Zeiss com sistema digital de captura de imagem (câmera e software para tratamento de imagem “Image Pro Plus”)

As micrografias de cada amostra foram obtidas por sistema digital de imagem, acoplada ao microscópio óptico da marca Carl Zeiss Jena, vide FIG. 4.1, sendo as imagens digitais obtidas tratadas posteriormente utilizando o software “Image Pro Plus”.

A figura 4.2 apresenta as micrografias **a**, **b**, **c**, **d**, **e** e **f** obtidas por microscopia óptica (MO) da amostra 9L10Cu de SiGQ, resfriada em lingoteira de cobre, nas quais observamos a existência de regiões com ótimo contraste de luz, em torno do contorno de grão, que corresponde a fase intermetálica (região mais clara), que foram analisadas posteriormente por Microscopia Eletrônica de Varredura. As regiões escuras presentes nas micrografias **a**, **b**, **c**, **d** e **f** correspondem ao arrancamento de fases dispostas na superfície da amostra, provocadas na fase de lixamento.

A figura 4.3 apresenta as micrografias **a**, **b**, **c** e **d**, obtidas por MO, da amostra 8L40Fe de SiGQ, resfriada em lingoteira de ferro, na qual podemos observar regiões onde houve a segregação das fases intermetálicas, face à taxa de resfriamento. Nestas micrografias podemos também observar a existência de regiões escuras indicando que houve o arrancamento de fases dispostas na superfície da amostra, entre a matriz de silício

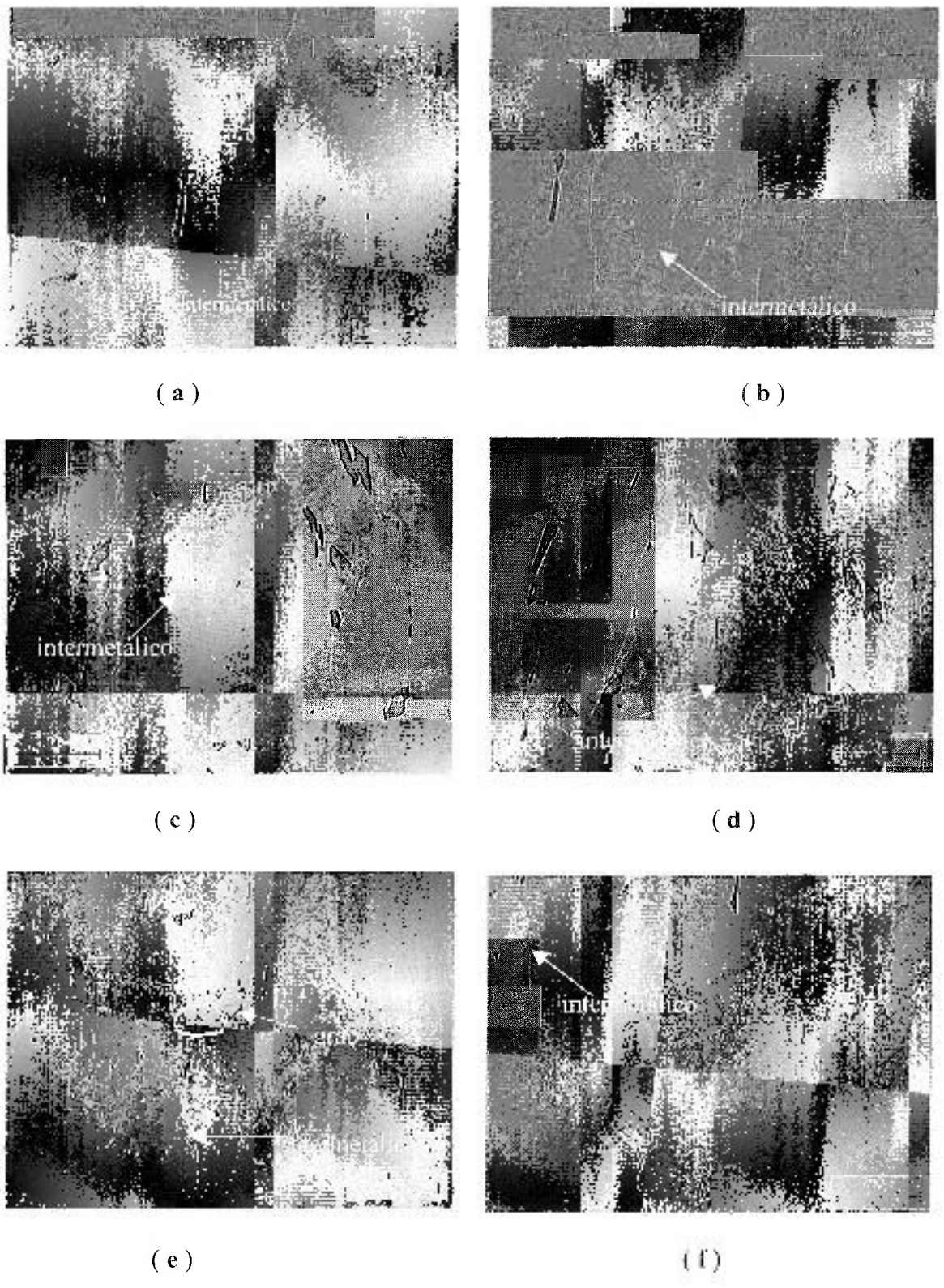
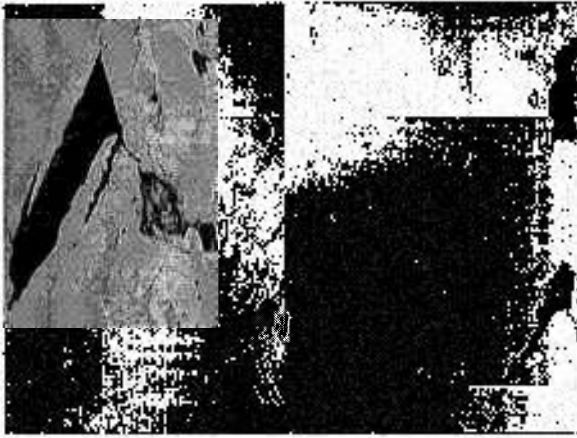


FIGURA 4.2 - Micrografias obtidas por Microscopia Óptica (MO) da amostra de SiQ9L10Cu para observação do contorno de grão, onde se observa a presença de fases intermetálicas nos contornos de grão.



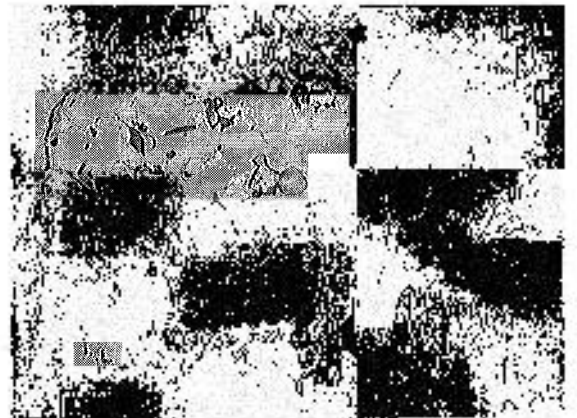
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 4.3 - Micrografias obtidas por MO da amostra de SiGQ 8L40Fe, onde podemos observar por contraste de luz a existência de fases segregadas .

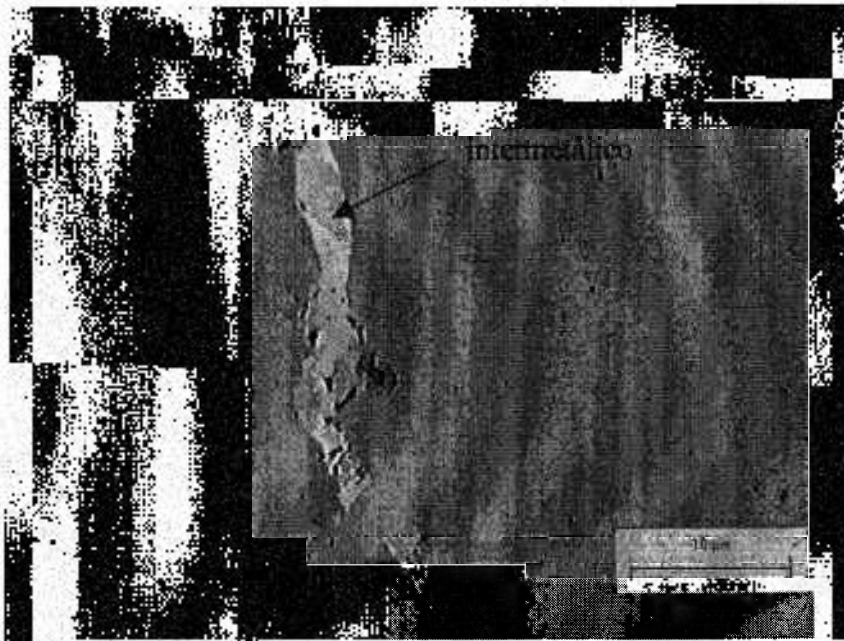
e as fases intermetálicas presentes, provocadas na fase de lixamento e observadas pela imagem obtida pelo contraste de luz.

Na figura 4.4 observamos a formação de fases intermetálicas ao longo dos contornos de grão, apresentando-se de forma irregular na amostra, micrografia **a** (amostra 9L40Fe de SiGQ). Na micrografia **b**, relativa à amostra 9L10R de SiGQ, observamos a presença de poros, sendo que, em virtude do resfriamento ter sido lento, houve a o crescimento de grão com dimensão maior que os observados anteriormente, existindo uma migração da fase intermetálica para áreas ao longo do contorno de grão. A razão da existência de várias fases intermetálicas presentes na região está associada à solubilidade dos elementos químicos presentes nessas fases. O tempo de resfriamento estabelecido implicará na forma como irão se cristalizar. Esse fato explica a presença das fases intermetálicas binárias, ternárias e quaternárias, cuja precipitação ocorre preferencialmente nos contornos de grão.

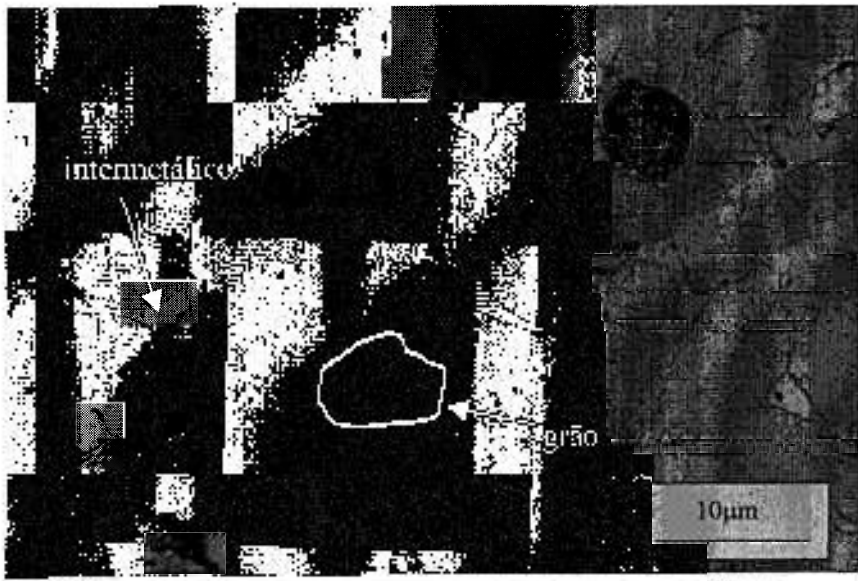
4.2. Caracterização microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de Silício Grau Químico(SiGQ), foram preparadas conforme descrito no capítulo relativo a materiais e métodos, sendo que após o processo, as amostras foram cobertas por carbono amorfo, pela técnica de “sputtering” e posteriormente analisadas ao MEV. Por esta análise foi possível conjugar a imagem obtida por elétrons retroespalhados com a realização da microanálise por Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDS), utilizando-se o contraste devido ao número atômico dos elementos químicos presentes na fase intermetálica, diferenciando-a em regiões com a variação em tons de cinza, onde se pode observar a existência de diversas fases intermetálicas, contidas em uma única área extensa ao longo do contorno de grão, conforme mostra a figura 4.5 referente a amostra de SiGQ 9L10R.

Para a realização da microanálise, as diversas regiões foram numeradas a partir do contraste apresentado na imagem de elétrons retroespalhados e, por meio da microanálise por EDS, foram determinados os elementos químicos presentes nas diversas regiões, evidenciando-se a existência de diversas fases intermetálicas apresentadas na



(a)



(b)

FIGURA 4.4 - Micrografias obtidas por MO, das amostras de SiGQ 9L40Fe (a) e 9L10R (b).

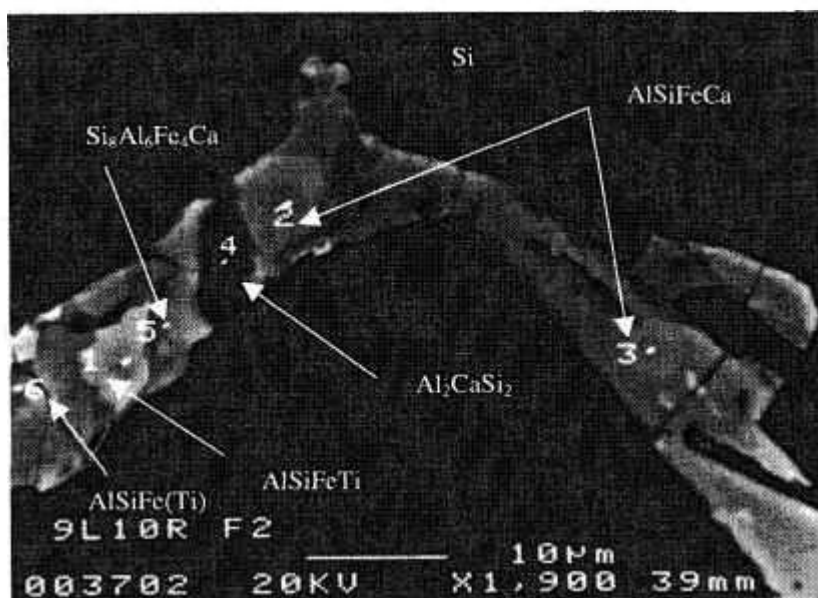


FIGURA 4.5 – Micrografia eletrônica por MEV da amostra de SiGQ 9L10R

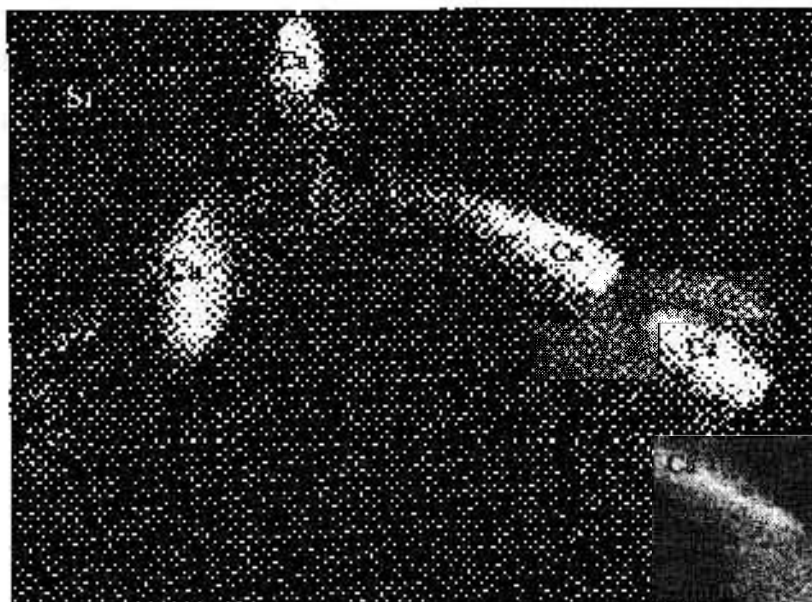


FIGURA 4.6 - Micrografia eletrônica por MEV da amostra de SiGQ 9L10R, cuja imagem foi obtida por raios X emitidos pelo elemento Ca, distribuído ao longo das fases intermetálicas.

figura 4.5, sendo os resultados da análise qualitativa e semiquantitativa apresentados na tabela 4.1.

A micrografia da Figura 4.6 fornece a imagem de raios X do elemento cálcio (Ca) distribuído ao longo da área de intermetálicos apresentada na Figura 4.5, onde as regiões mais claras apresentam uma grande quantidade de Ca, evidenciando uma distribuição não homogênea ao longo da área analisada.

Comparando-se as regiões apresentadas na Figura 4.5 com as da Figura 4.6, visualizamos cinco regiões extremamente claras ao contraste da imagem obtida por raios X do elemento Ca, ilustrado pela micrografia da Figura 4.6, sendo que na região 4, da figura 4.5, foi realizada a microanálise por EDS, cujo resultado nos fornece uma alta concentração do elemento Ca (24,01 % em massa), corroborando com o resultado obtido pela imagem de raios X, onde observamos uma alta concentração de Ca destacada pelo contraste da imagem presente em cinco regiões na Fig. 4.6. Comparando-se a análise semiquantitativa da presença do elemento químico Ca com o Fe na região 4 da figura 4.5, obtivemos como resultado a quantidade de Fe equivalente a 5,57 % em massa, sendo que para as demais regiões não houve uma grande variação da sua quantidade em porcentagem de massa.

A Figura 4.7 apresenta a imagem de raios X do elemento químico Fe, disposto na área de intermetálicos presentes nas diversas regiões ilustradas pela figura 4.5. Observamos uma distribuição praticamente homogênea da presença de Fe, excluindo-se apenas as regiões que aparecem com contraste da imagem escura, cujas regiões correspondem àquelas que apresentam alto teor em cálcio.

Analisando-se os resultados obtidos da microanálise das seis áreas indicadas na figura 4.5, observamos a partir da análise qualitativa, a existência de diversas fases intermetálicas contendo os elementos químicos: Al, Si, Fe, Ca e Ti, formando as fases intermetálicas, e os elementos químicos: Mn, Cr, Ni, V e Zr como impurezas presentes nas diversas fases intermetálicas.

A velocidade de resfriamento afeta diretamente a composição química, morfologia e distribuição de intermetálicos durante a solidificação. A solubilidade das principais impurezas como Ca, Al, Fe e Ti no silício é extremamente reduzida e a precipitação se dá preferencialmente nos contornos de grão

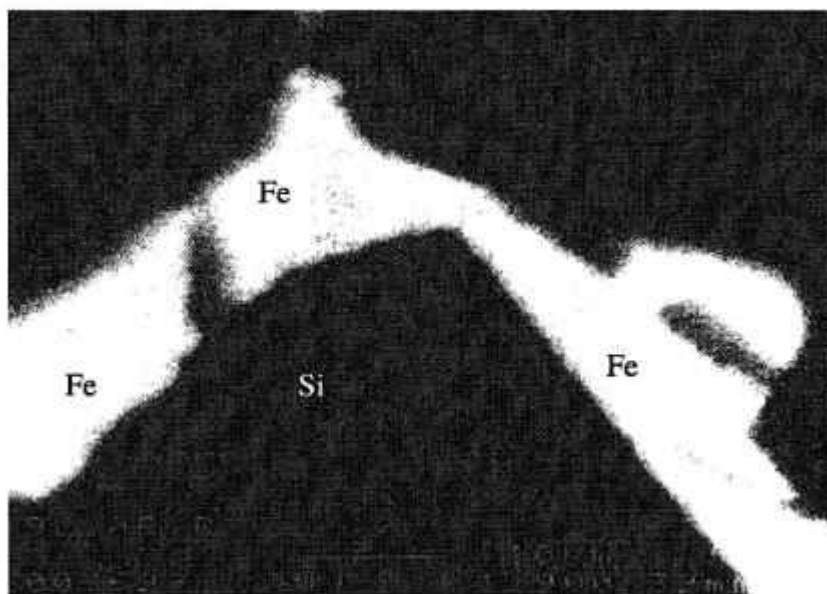


FIGURA 4.7 - Micrografia eletrônica por MEV da amostra de SiGQ 9L10R, cuja imagem foi obtida por raios X emitidos pelo elemento Fe, distribuído ao longo das fases intermetálicas.

TABELA 4.1 - Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS, em porcentagem em massa(%Wt), nas seis regiões da figura 4.5 da amostra de SiGQ 9L10R.

Elemento	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Al	19,59	26,55	26,14	34,89	34,56	35,85
Si	27,79	33,29	33,84	34,93	32,80	32,75
Ca	0,29	6,57	6,22	24,01	2,35	0,60
Ti	20,47	0,06	0,18	0,08	0,32	2,68
V	0,28	*	*	*	*	*
Cr	0,08	*	*	0,12	0,26	0,31
Mn	0,56	0,50	0,32	0,20	0,92	0,88
Fe	30,35	33,03	33,08	5,57	28,58	26,92
Ni	0,40	*	0,22	0,20	0,21	*
Zr	0,20	*	*	*	*	*

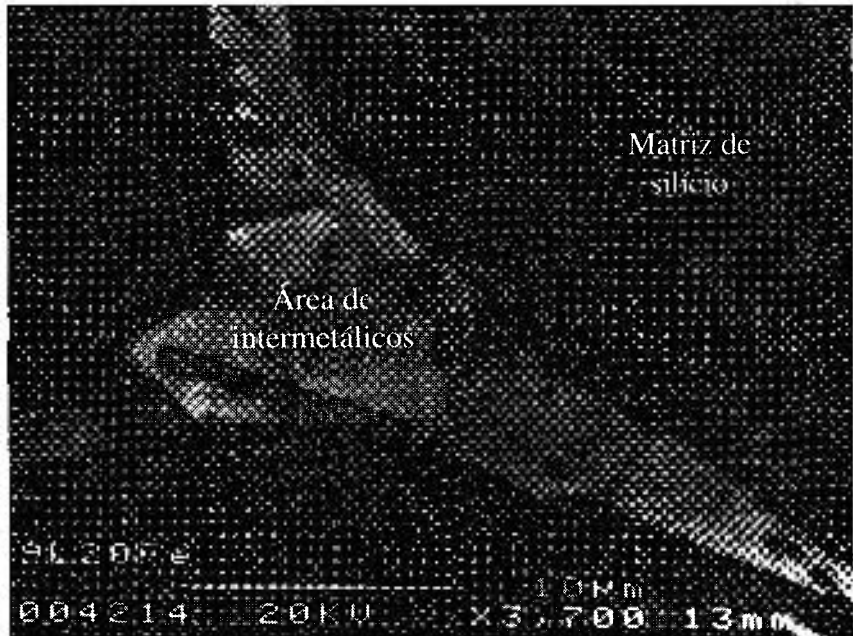
obs.: * - elemento químico ausente.

Avaliando-se a variação da percentagem em massa dos elementos químicos encontrados pelas microanálises qualitativa e semiquantitativa, apresentadas na Tabela 4.1, detectamos a variação do elemento químico titânio presente na região 1, com 20,47 % em massa e na região 6, com 2,68 % em massa, formando uma fase quaternária composta pelos elementos químicos: Al, Si, Fe e Ti, sendo que nas demais regiões, o elemento químico Ti aparece apenas como impureza onde a sua variação em percentagem de massa foi menor que 0,32% em massa.

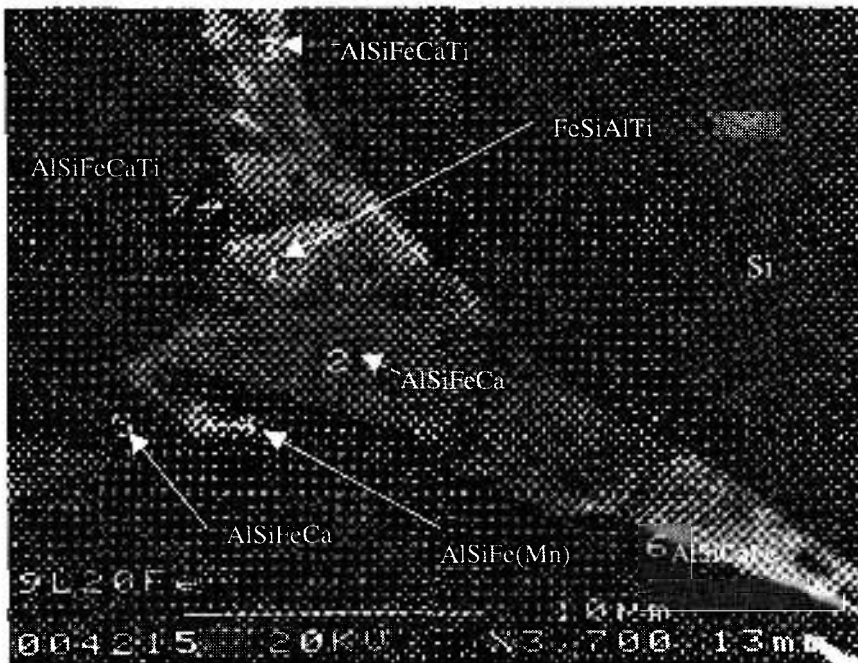
O uso de altas taxas de solidificação não altera radicalmente a natureza das fases intermetálicas, mas levam-nas à composição dispersa, no caso de fases nas quais diferentes taxas de composição que formam as fases quaternárias e ternárias com Fe, Si e Al, sendo que a proporção de diferentes fases contendo Fe, Si e Al depende da taxa de solidificação. No caso do silício, a natureza dessas fases contendo titânio é modificada. (Margaria, 1996).

A figura 4.8 apresenta as micrografias **a** e **b** da amostra de SiGQ 9L20Fe, onde em **a** visualizamos uma extensa área contendo regiões com variações em tons de cinza em contraste com a matriz de silício (região escura). Para analisarmos as fases intermetálicas, presentes nas diversas regiões, inicialmente foram numeradas de um até sete, conforme podemos observar na figura 4.8 **b**, sendo que em cada região numerada foi realizada a microanálise por EDS, cujos resultados da microanálise qualitativa e semiquantitativa, são expostos na tabela 4.2.

A análise dos resultados expressos pela tabela 4.2, fornece informações sobre a formação das fases ternárias compostas pelos elementos químicos: Al, Si e Fe(Mn) e, também, das fases quaternárias compostas pelos elementos químicos: Al, Si, Fe e Ca e Al, Si, Fe e Ti.



(a)



(b)

FIGURA 4.8 - Micrografias eletrônicas (MEV), a partir de imagem de elétrons retroespalhados gerados pelas diversas áreas de intermetálicos presentes na amostra de SiGQ 9L20Fe.

TABELA 4.2 - Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS nas sete regiões discriminadas na figura 4.8 b da amostra de SiGQ 9L20Fe.

Elemento	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Al	24,63	33,05	24,13	42,30	34,40	34,37	35,70
Si	37,12	39,07	46,97	42,14	47,35	45,55	42,65
Fe	20,61	21,34	14,64	13,34	1,86	3,37	15,11
Ca	0,39	6,06	4,15	0,54	16,10	16,36	1,52
Ti	16,14	0,13	9,35	0,32	*	0,23	4,02
Mn	0,49	0,34	0,46	0,72	0,24	0,12	0,62
Cr	0,14	*	0,10	0,28	*	*	0,12
Cu	*	*	*	0,11	*	*	*
Ni	0,16	*	*	*	*	*	0,09
V	0,16	*	0,19	0,25	0,05	*	0,08
Zr	0,13	*	*	*	*	*	0,08

obs. Os valores estão expressos em porcentagem atômica.

O elemento químico Ti é a impureza encontrada em maior quantidade no silício, após os elementos Fe, Al e o Ca. Normalmente, ele é observado na fase intermetálica FeSi_2Ti , sendo que esta fase pode conter alumínio substituindo o titânio, cuja formulação é $\text{FeSi}_2(\text{Ti},\text{Al})$. Ele pode ser também encontrado como impureza em outros intermetálicos. No caso de uma alta concentração do Ti, ele está frequentemente associado com Al, Fe e Si na fase FeSiAlTi (Margaria, 1996).

A região R1 da tabela 4.2 nos fornece como resultado a fase intermetálica FeSiAlTi, contendo as seguintes impurezas : Ca, Mn, Cr, Ni, V e Zr. Nas regiões R2, R5, e R6 obtemos as fases intermetálicas compostas pelos elementos químicos: Al, Si, Fe e Ca, constituindo a composição elementar da fase intermetálica: $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ com as seguintes impurezas: Ti, Mn e V (menos na região R5). Vogelaar (1996) observou, por microanálise, em amostras de SiGM a presença da fase intermetálica $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$.

Nas regiões R3 e R7 observamos a fase intermetálica constituída pelos elementos químicos: Al, Si, Fe, Ca e Ti que não é relatada na literatura. Na região R4 foi observada a fase intermetálica ternária $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$, constituída pelos elementos químicos: Al, Si e Fe.

Dubrous *et al.* (1990) ao estudarem a presença de intermetálicos em matriz de silício utilizaram cerca de trinta amostras para confirmar a presença ou a ausência de sete compostos intermetálicos, verificando a relação com a percentagem em massa de cálcio e alumínio. Eles observaram que a fase intermetálica $\text{Si}_{2,4}\text{Fe}(\text{Al})$, era encontrada em todas as amostras. A fase $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ foi observada em todas as amostras, exceto nas quais havia um baixo teor de cálcio (<0,01 % em massa) e verificaram que as fases intermetálicas $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$ e $\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_5$ podem se formar quando o teor de alumínio for maior que 0,12 % em massa.

A figura 4.9 apresenta a micrografia eletrônica obtida por MEV a partir da imagem de elétrons retroespalhados da amostra de SiGQ 9L10R, com aumento de apenas 600 vezes (cuja sonda possuía o diâmetro de $1\mu\text{m}$, tensão aceleradora de 20 kV e distância de trabalho de 16mm). Nesta micrografia foram selecionadas seis regiões para a realização da microanálise por EDS. O resultados obtidos das microanálises realizadas em cada região numerada estão expressos na tabela 4.3.

Os resultados expostos na tabela 4.3, expressos em percentagem atômica, quando comparados com os resultados obtidos por Dubrous *et al.* (1990) para as fases encontradas nas regiões R3 e R6 da tabela 4.3, compostas pelos elementos químicos Al, Si e Fe, são compatíveis com os valores teóricos na composição da fase intermetálica ternária $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$, cuja faixa de variação em percentagem atômica corresponde a: Al (43-50 %), Si (33-41 %) e Fe (12-17%) . Dubrous *et al.* (1990) relatam a existência da fase intermetálica



FIGURA 4.9 - Micrografia eletrônica (MEV) da amostra de SiGQ 9L10R obtida por imagem de elétrons retroespalhados.

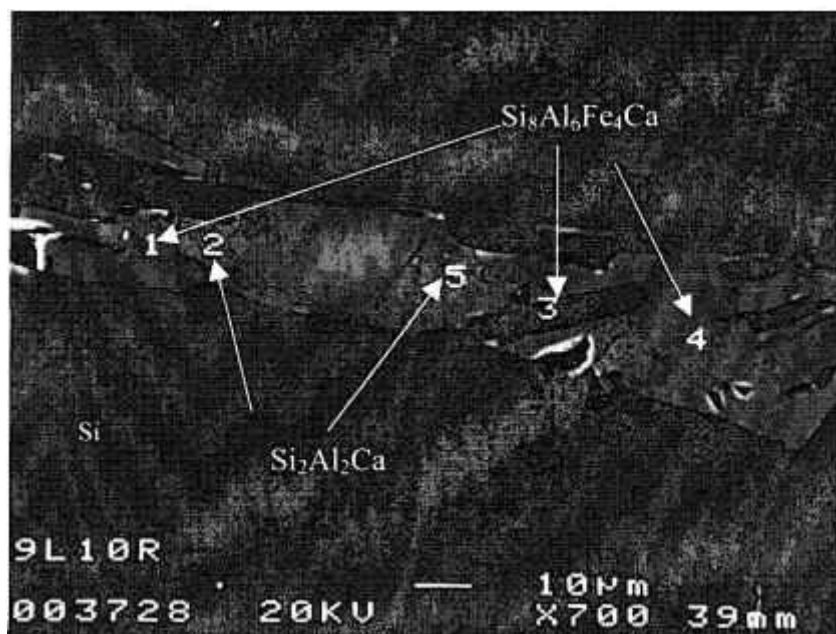


FIGURA 4.10 - Micrografia eletrônica (MEV) da amostra de SiGQ 9L10R obtida por imagem de elétrons retroespalhados.

$\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_5$, sendo que este composto intermetálico se diferencia do primeiro pelo maior teor de Fe, menor homogeneidade e por sua análise se aproximar dos valores teóricos.

TABELA 4.3 - Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS nas seis regiões discriminadas na figura 4.9 da amostra de SiGQ 9L10R.

Elemento	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Al	28,87	33,00	52,11	41,53	33,60	48,43
Si	34,46	40,02	31,60	37,66	39,66	35,56
Fe	20,17	20,79	14,50	0,48	20,42	14,58
Ca	0,00	5,99	0,76	20,06	6,01	0,08
Ti	15,12	*	*	0,09	*	*
Mn	0,72	0,20	0,75	*	0,24	1,08
Cr	0,09	*	0,18	0,10	*	0,27
Cu	*	*	*	*	*	*
Ni	*	*	0,09	*	0,14	*
V	0,17	*	*	0,08	*	*
Zr	0,39	*	*	*	*	*

Obs. Os valores estão expressos em porcentagem atômica.

Na região R1 observamos a formação da fase intermetálica AlSiFeTi , cujos valores da micoanálise semiquantitativa estão de acordo com os valores teóricos.

Nas regiões R2 e R5 temos a formação da fase intermetálica $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$, cujos valores da composição elementar desta fase foram comparados com os valores obtidos por Vogelaar (1996). Na região R4 identificamos a fase intermetálica $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$, encontrada no presente trabalho, sendo que Vogelaar(1996) em seus estudos sobre fases ternárias não encontrou o composto intermetálico $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$, atribuindo este fato a ter utilizado a fusão do silício proposta por Margaria (1994) e também ao baixo teor de cálcio dos lingotes.

Nas amostras produzidas, que foram objeto de estudo no presente trabalho, foi adicionado 0,15% de Al e 0,30% de Ca em percentagem de massa, enquanto Dubrous *et al.* (1990) estudaram amostras de silício que possuíam composição média de 0,23% de Al, 0,36% de Ca e 0,40% de Fe em percentagem de massa.

A figura 4.10 apresenta a micrografia eletrônica obtida por MEV a partir da imagem de elétrons retroespalhados com aumento de 700 vezes da amostra de SiGQ 9L10R, que comparada com a figura 4.9, revela que a área de intermetálicos se distribui ao longo da matriz de silício com formas irregulares, apresentando regiões com fases intermetálicas distintas que foram numeradas de um a cinco, a partir do contraste de número atômico apresentado na imagem de elétrons retroespalhados.

Os resultados expressos nas regiões R2 e R5 da Tabela 4.4, relativos à Figura 4.10, fornecem como resultado a formação da fase intermetálica $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$, cujos valores da microanálise semiquantitativa estão de acordo com os valores em percentagem atômica obtidos por Dubrous *et al.* (1990), para esta fase (Si-40,2 %, Al-39,0 %, Fe-0,05 %, Ca-19,8% e Ti-0,05%), sendo que, no presente trabalho, foi determinada uma variação do elemento Fe, com percentagem superior à descrita pelos referidos autores e a ausência do elemento Ti. Observou-se também a presença de Mn (0,05 %At.), Cr (0,11-0,05 %At.) e V (0,12 %At.) como impurezas.

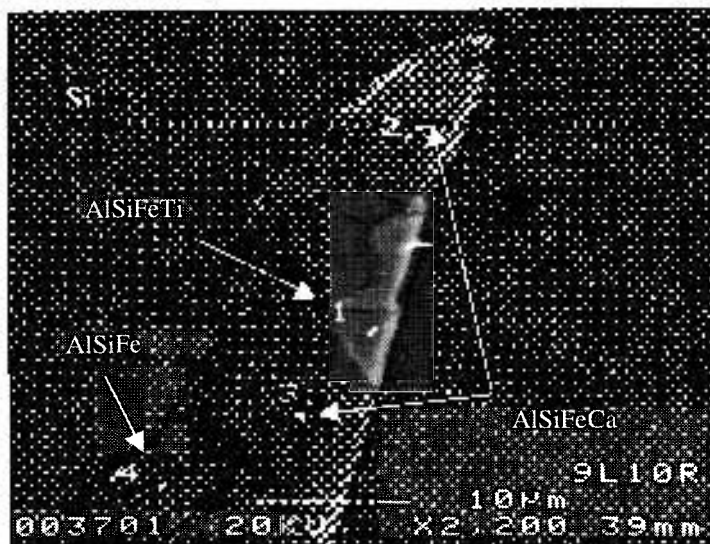
Nas regiões R1, R3 e R4 da tabela 4.4 observamos a formação da fase intermetálica $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$, cujos valores da análise semiquantitativa estão de acordo com os valores médios expressos por Vogelaar (1996) e Dubrous *et al.* (1990).

TABELA 4.4 - Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS nas cinco regiões discriminadas na figura 4.10 da amostra de SiGQ 9L10R.

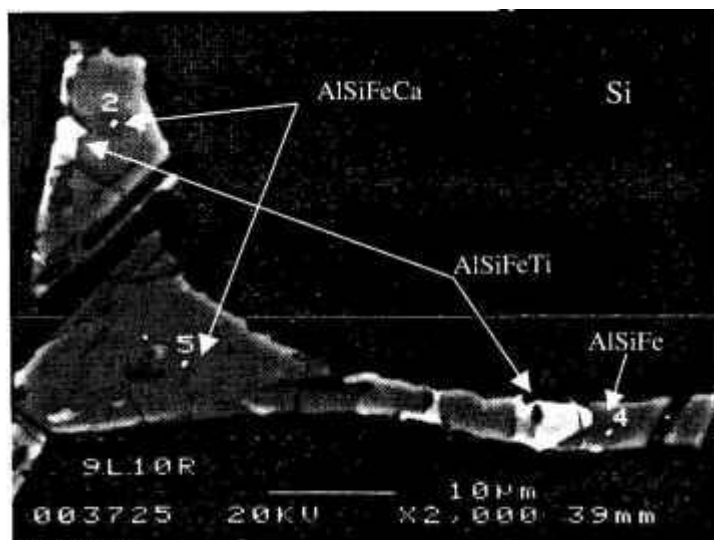
Elemento	R1	R2	R3	R4	R5
Al	39,79	43,090	33,30	33,64	41,08
Si	37,46	36,28	40,17	38,78	34,28
Fe	17,31	0,55	19,82	20,08	0,42
Ca	5,00	19,80	6,24	5,31	18,80
Ti	*	*	*	1,80	*
Mn	0,37	0,05	0,32	0,32	*
Cr	0,07	0,11	*	*	0,05
Cu	*	*	*	*	*
Ni	*	*	0,15	*	*
V	*	0,12	*	0,07	*
Zr	*	*	*	*	*

Obs. Os valores estão expressos em porcentagem atômica.

Na micrografia eletrônica da Fig. 4.11(a) foram estudadas quatro regiões em função do contraste de número atômico, apresentando variação em tons de cinza, sendo que a fase composta pelo elemento químico Ti é a que mais se destacou pelo brilho, distinguindo-se das demais, formando a fase intermetálica AlSiFeTi cujos resultados da análise semiquantitativa estão de acordo com os valores médios observados por Vogelaar (1996), conforme Tab. 4.5. Na micrografia eletrônica da Figura 4.11 (b) podemos observar que o intermetálico formado na região 1 possui porcentagem atômica de 23,28% para Al, 41,35% para Si, 19,48% para Fe e 14,66% para Ti. Isto demonstra a formação de uma fase quaternária constituída por AlSiFeTi. Como pode ser observado na Tab. 4.5 os teores



(a)



(b)

FIGURA 4.11 - Micrografias eletrônicas por MEV da amostra de SiGQ 9L10R, utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados.

destes elementos se encontram de acordo com os valores obtidos por Vogelaar (1996), porém diferem dos resultados obtidos por Margaria (1996).

TABELA 4.5 – Composição elementar de fase quaternária contendo titânio em % atômica

	Denominação da fase	Al (% Atom)	Si (% Atom)	Ti (% Atom)	Fe (% Atom)
Vogelaar (1996)	Al [^] Ti	15,4-29,4	30,8-45,5	11,1-22,7	19,4-26,5
Margaria (1996)	FeSi ₂ (TiAl)	≈ 18	-	≈ 18	-
Este trabalho (FIG.4.11)	AlSiFeTi	23,28-23,60	38,42-41,35	14,66-17,06	19,48-20,20

Além das amostras de SiGQ obtidas em lingoteira de ferro, cobre e material refratário, foram analisadas ao MEV as amostras de SiGQ obtidas por atomização.

As amostras atomizadas foram resfriadas com gás nitrogênio (N₂) e duas variáveis foram estudadas: a taxa de resfriamento e o teor de alumínio.

As amostras foram designadas por H50, H52, H53 e H54, sendo que houve uma variação do teor de alumínio mantendo-se o teor de Ca (0,020 a 0,030% em massa) e Fe (0,25 a 0,30% em massa). Foram classificadas também em relação a sua forma de atomização, designadas por BA e amostras fraturadas, designadas por F (faixa fina) e G (faixa grossa).

Na Tabela 4.6, a seguir, são encontradas as condições utilizadas para a fabricação das amostras atomizadas.

O tamanho de grão e a existência das fases intermetálicas estão relacionadas à taxa de resfriamento à qual a amostra foi submetida, bem como pela composição química inicial. Aumentando-se a velocidade de resfriamento do silício obtém-se uma estrutura mais uniforme, com baixo grau de segregação e intermetálicos mais bem distribuídos, decorrente de um menor tamanho de grão. Com uma solidificação rápida é possível a obtenção de partículas de tamanho próximo ao tamanho médio das partículas que são empregadas no reator de síntese (Rodrigues *et al.*, 1999).

TABELA 4.6 - Condições utilizadas na fabricação das amostras atomizadas de SiGQ

lote	Ø tip (mm)	Patm (bar)	Temp. vazão	gás	Diâmetro (µm)	Teor Al. * (%massa)
H50	1,5	5	1520	N ₂	225	0,25
H52	2,5	5	1520	N ₂	750	0,08
H53	2,5	5	1520	N ₂	350	0,16
H54	2,0	5	1520	N ₂	300	0,38

* valores determinados por análise química do produto atomizado

Comparando-se as amostras obtidas em lingoteira com as amostras obtidas por atomização, observamos que o uso de altas taxas de resfriamento na solidificação não altera radicalmente a natureza das fases intermetálicas mas induzem composições diversas, no caso de fases nas quais diferentes taxas de composição que formam as fases quaternárias e ternárias com FeSiAl, sendo que a proporção de diferentes fases contendo FeSiAl dependem da taxa de solidificação. No caso do silício granulado a natureza destas fases contendo titânio (Ti) é modificada (Margaria, 1996).

Na Figura 4.12 podemos observar o diagrama esquemático de fases para o sistema SiAlFeCa. O diagrama esquemático representa uma seção de composição de silício constante através de um tetraedro quaternário mostrando as fases observadas a 500°C, que é utilizado para prever as fases que ocorrem no silício (Margaria, 1996).

A Figura 4.13 apresenta a imagem de elétrons retroespalhados ao MEV, das amostras de SiGQ AT50BA (a) e AT53BA (b), atomizadas, onde é possível observar que as partículas possuem forma esférica. Em a a amostra se encontra sob suporte e em b as amostras foram observadas após embutimento e polimento.

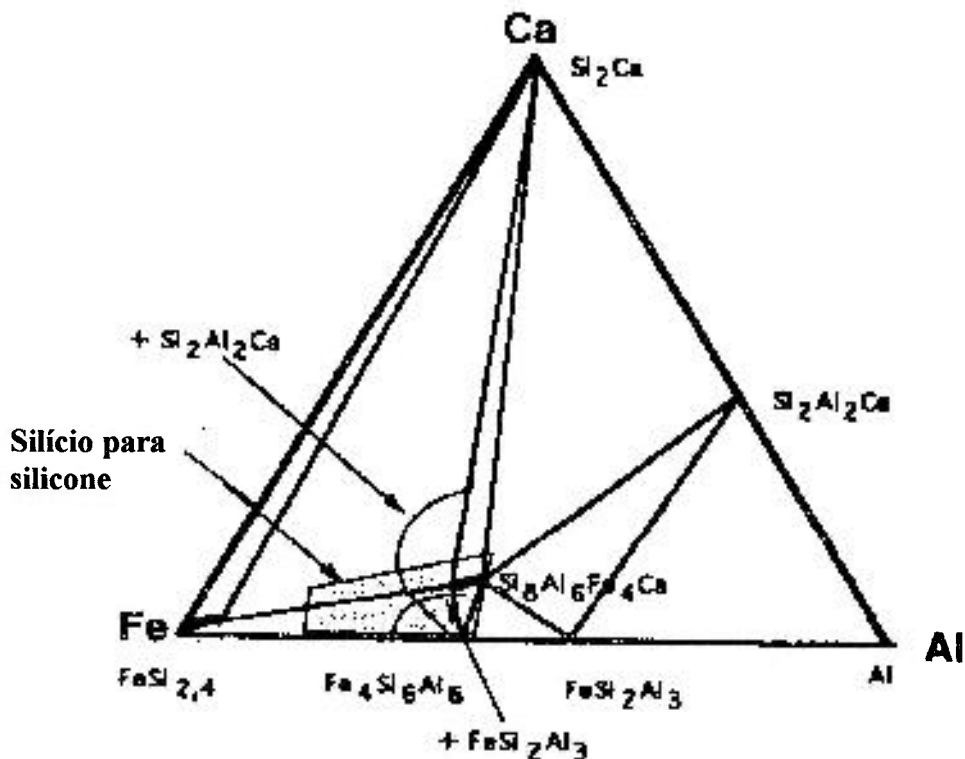
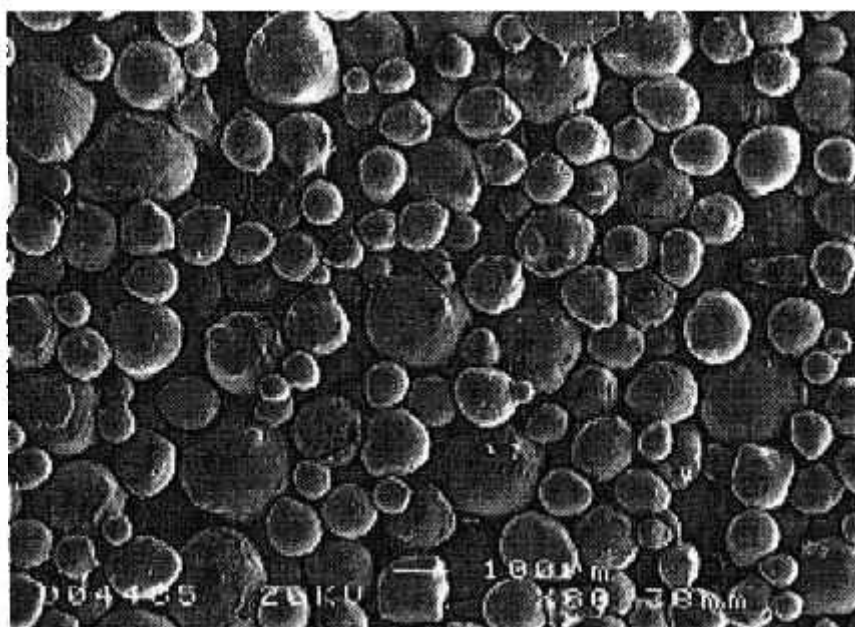


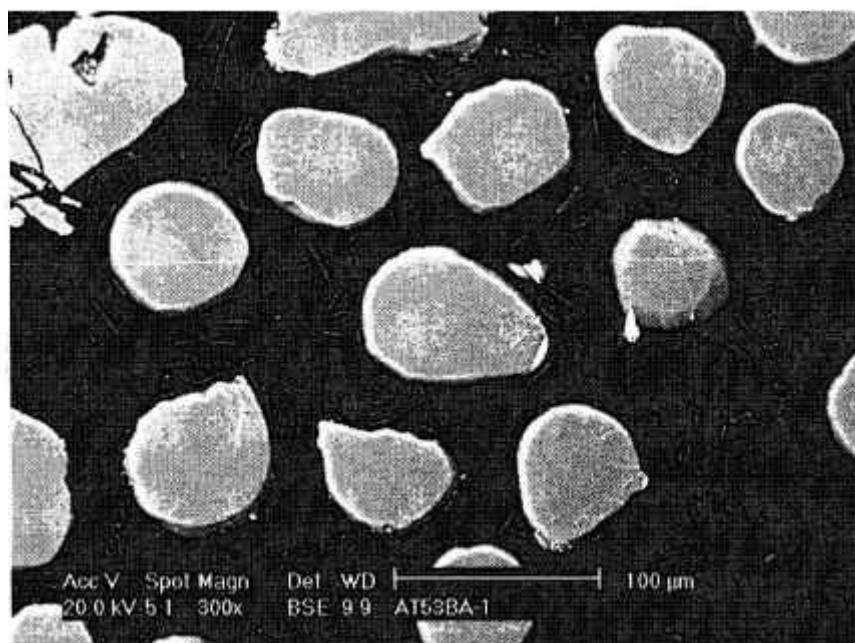
FIGURA 4.12 - Diagrama esquemático Fe Al Ca para prever as fases possíveis no sistema SiAlFeCa, teor de Ca (0,01 a 0,06% em peso) e Al (0,1 a 0,3% em peso)

A Figura 4.14 (a) apresenta a imagem de elétrons retroespalhados ao MEV da amostra de SiGQ AT52F, na qual se observa a amostra com partículas moídas para a faixa de síntese, com formato irregular. É possível observar várias regiões com fratura de aspecto côncavo e com estrias, o que pode ser uma indicação de fratura em contornos de grão. Em 4.14(b), observamos uma partícula, onde a formação das fases intermetálicas em sua superfície pode ser observada.

A Figura 4.15 apresenta a imagem da amostra SiGQ AT54BA, na qual é possível, a partir da imagem obtida pelo contraste de número atômico, observar nas áreas mais claras a presença de fases intermetálicas. A Fig. 4.16 apresenta a micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT54BA, na qual quatro regiões foram selecionadas para a realização da microanálise.

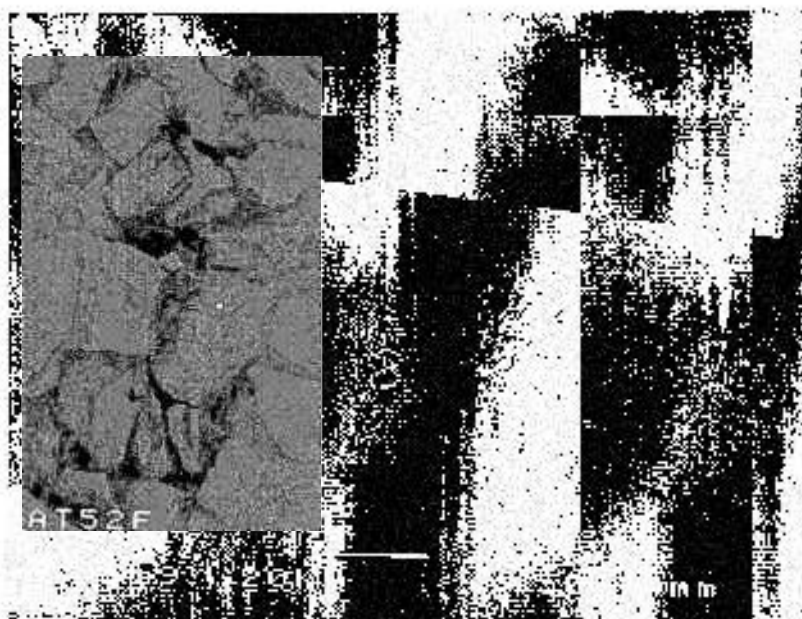


(a)



(b)

FIGURA4.13 – Amostras de SiGQ atomizadas observadas ao MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados; (a) amostra de SiGQ AT50BA e (b) amostra de SiGQ AT53BA



(a)



(b)

FIGURA 4.14 – Amostras de SiGQ, AT52F, obtidas por atomização, observadas ao MEV utilizando-se a imagem de elétrons retroespalhados; (a) partículas dispostas sobre o suporte e (b) partículas embutidas em baquelite e posteriormente lixadas e polidas.



FIGURA 4.15 - Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT54BA (atomizada), obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados.

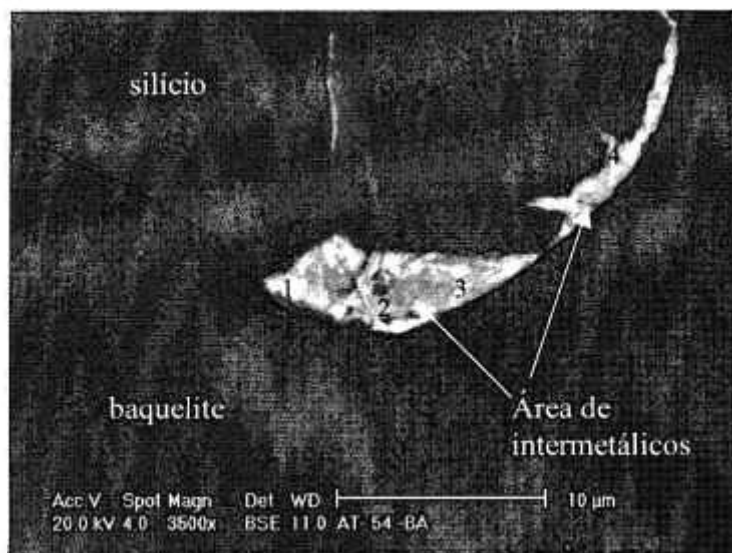


FIGURA 4.16 - Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT54BA (atomizada), obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados, intermetálicos nas bordas.

TABELA 4.7 - Composição da área de intermetálicos presentes na Fig. 4.16 da amostra de SiGQ AT54BA (% atômica)

Ponto de observação	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Fase
1	26,15	61,57	1,35	0,72	10,21	FeSi ₂ Al ₃
2	42,54	41,85	1,79	1,02	12,80	Si ₈ Al ₆ Fe ₄ Ca
3	36,59	35,85	2,07	1,10	20,10	Si ₈ Al ₆ Fe ₄ Ca
4	37,79	37,67	2,34	1,16	21,04	Si ₈ Al ₆ Fe ₄ Ca

obs.: no ponto de observação 3 temos a presença de Cr (2,82 % at) e Ni (1,49% at).

O elemento químico titânio está presente em todas as análises realizadas, com teor em percentagem atômica de 0,72 a 1,16. Os elementos cromo e níquel apresentaram respectivamente 2,82 e 1,49 em percentagem atômica no ponto de observação 3.

TABELA 4.8 - Composição da área de intermetálicos presentes na Fig. 4.17 da amostra de SiGQ AT54BA (% atômica)

Ponto de observação	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Fase
1	39,58	43,90	0,84	0,53	15,15	FeSi ₂ Al ₃
2	42,78	39,45	1,41	1,60	14,76	FeSi ₂ Al ₃
3	35,69	51,74	0,45	0,80	11,32	FeSi ₂ Al ₃
4	30,07	56,08	0,75	0,41	12,69	FeSi ₂ Al ₃
5	1,73	97,81	0,11	0,21	0,14	matriz

Na Figura 4.18, observamos a amostra de SiGQ AT53G cuja faixa granulométrica (faixa grossa), se situa no intervalo de $500\mu\text{m} < d < 1410\mu\text{m}$. Observamos as fases intermetálicas FeSi_{2,4}(Al) e Si₈Al₆Fe₄Ca cujos valores em percentagem atômica foram comparados com os valores médios obtidos por Vogelaar (1996).

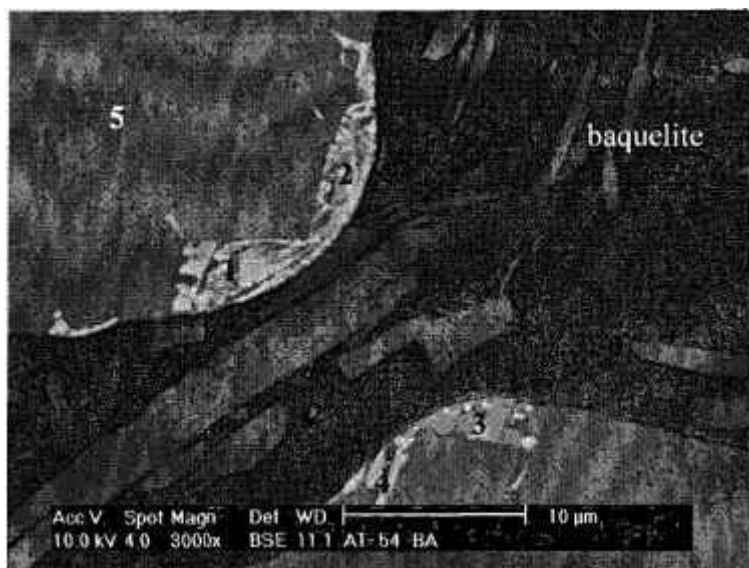


FIGURA 4.17 - Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT54BA, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados (amostra pós-atomização).

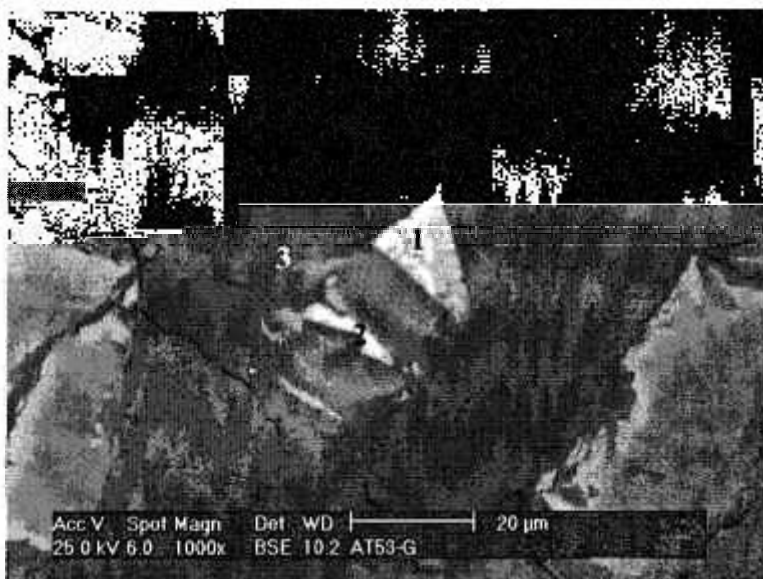


FIGURA 4.18 - Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT53G, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados (amostra pós-atomização).

TABELA 4.9 – Composição química da área de intermetálicos presentes, analisada na amostra de SiGQ AT53G em % atômica (Figura 4.18)

Ponto de observação	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Fase
1	25,19	52,67	1,97	1,67	18,04	Si ₈ Al ₆ Fe ₄ Ca
2	8,97	81,49	0,79	0,82	7,76	FeSi _{2,4} (Al)
3	1,16	98,48	0,09	0,11	0,00	matriz

TABELA 4.10 - Composição química da área de intermetálicos presentes, analisada na amostra de SiGQ AT53BA em % atômica (Figura 4.19)

Ponto de observação	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Fase
1	1,08	98,48	0,11	0,10	0,13	Matriz
2	7,44	84,83	0,54	0,44	6,55	-
3	13,00	73,05	1,22	1,04	11,53	-
4	8,82	80,46	1,29	0,78	8,57	FeSi _{2,4} (Al)
5	7,75	73,60	1,69	1,22	15,58	-
6	28,24	48,76	2,18	1,72	18,89	Si ₈ Al ₆ Fe ₄ Ca
7	12,87	70,43	1,19	1,18	14,18	-
8	27,39	52,90	1,60	1,48	16,50	Si ₈ Al ₆ Fe ₄ Ca
9	12,70	73,99	1,44	1,02	10,84	-

obs.: apresentou Ni como impureza (<0,15% at); - fase não identificada como nas referências Dubrous *et al.* (1990), Margaria (1996) e Vogelaar (1996)

Nas amostras pós atomização AT52BA analisadas ao MEV foi observada a região de intermetálicos disposta nas partículas ao longo dos contornos de grão. Também foi observada uma concentração dos intermetálicos na superfície das partículas, cujas regiões mais claras evidenciam a presença dessas fases intermetálicas, Figura 4.20.

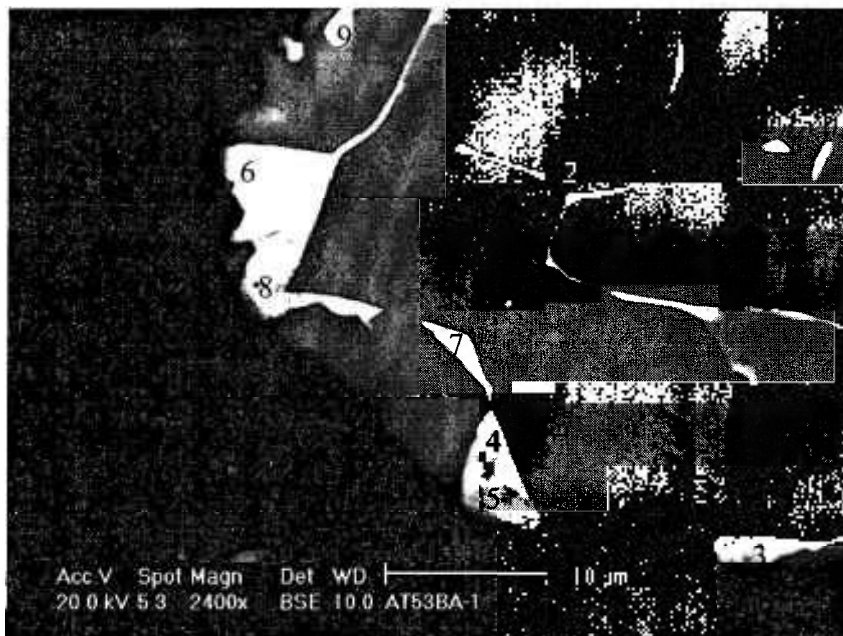


FIGURA 4.19 - Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT53BA, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados (amostra pós-atomização), intermetálicos nas faces laterais da superfície da amostra.

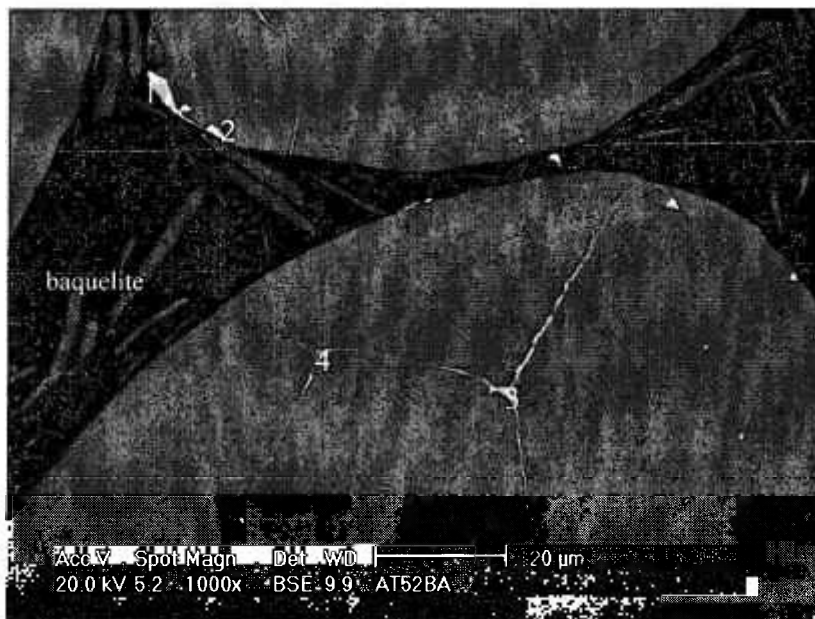


FIGURA 4.20 – Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT52BA, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados (amostra pós-atomização), intermetálicos ao longo do contorno de grão da partícula.

TABELA 4.11 - Composição química da área de intermetálicos presentes na amostra de SiGQ AT52BA em % atômica (Figura 4.20)

Ponto de observação	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Ni
1	18,12	59,37	3,28	1,77	17,25	0,21
2	11,04	70,91	1,45	1,48	15,01	0,12
3	17,71	55,81	2,77	2,26	21,45	-
4	14,93	64,35	2,17	1,78	16,71	0,05

Na Figura 4.21 analisamos as amostras de SiGQ obtidas por atomização e moídas, AT50G (faixa grossa $500\mu\text{m} < g < 1410\mu\text{m}$). Os valores obtidos na análise semiquantitativa das fases intermetálicas presentes são expressos na Tabela 4.12, a seguir.

TABELA 4.12 - Composição química da área de intermetálicos presentes na amostra de SiGQ AT50G em % atômica (Figura 4.21)

Ponto de observação	Al	Si	Ca	Fe	Ni
1	10,34	78,39	-	1,21	9,48
2	27,56	55,77	0,97	1,75	13,95

Na Figura 4.22, observamos a amostra AT50F (faixa fina $210\mu\text{m} < g < 500\mu\text{m}$), obtida por atomização e moída, cuja análise nos fornece a formação das fases intermetálicas que estão relacionadas na Tab. 4.13.

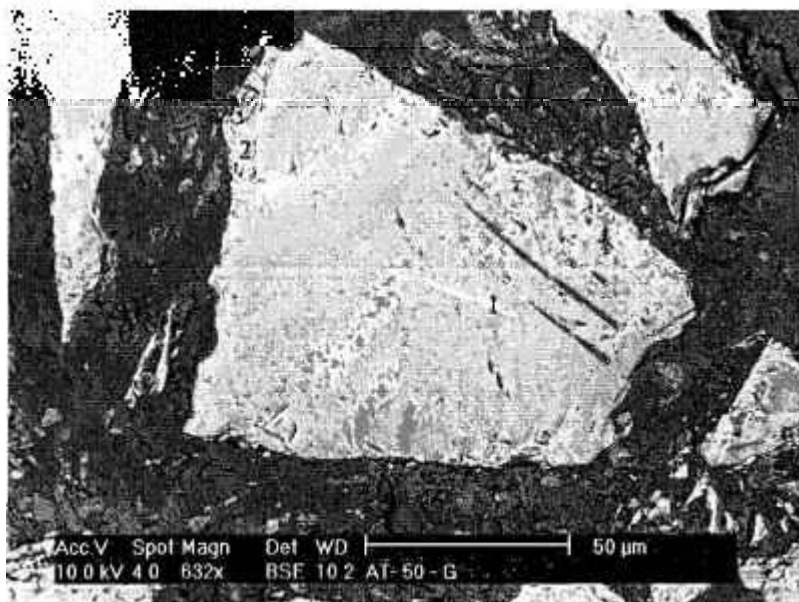


FIGURA 4.21 – Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT50G, atomizada e moída, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados, seção polida

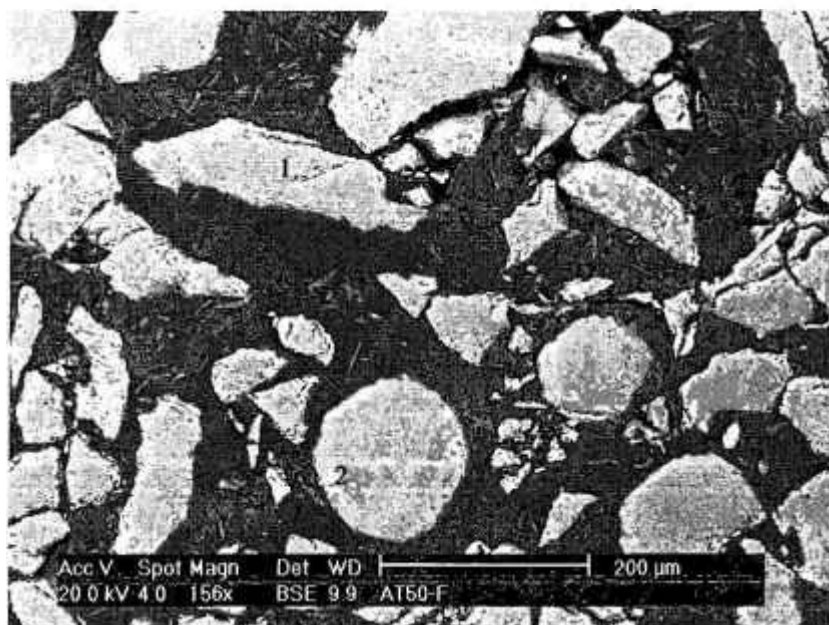


FIGURA - 4.22 Micrografia eletrônica da amostra de SiGQ AT50F, atomizada e moída, obtida por MEV utilizando-se imagem de elétrons retroespalhados, seção polida

TABELA 4.13 – Composição química da área de intermetálicos presentes na amostra de SiGQ AT50F em % atômica (Figura 4.22).

Ponto de observação	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Mn
1	15,75	71,79	0,62	1,09	10,43	0,30
2	22,27	59,88	1,11	1,37	15,07	0,30

No caso de taxas de solidificação muito altas, tais como as utilizadas para obter o silício granulado, a determinação da composição é difícil, se não impossível, devido ao fato dos intermetálicos presentes serem muito finos. O método de microanálise oferece uma resolução que é inadequada para este propósito (Margarita, 1996).

Durante a microanálise em muitos casos foi observado, como na Tab. 4.10, que o efeito da matriz de silício, influenciou na análise semiquantitativa. O diâmetro da sonda do MEV é aproximadamente igual à largura da fase observada gerando distorções quantitativas da distribuição dos elementos químicos presentes tais como Al, Ca, Ti e Fe, isto ocorre pois a observação se dá na fronteira entre a fase intermetálica e a matriz de silício.

Pelos resultados obtidos no presente trabalho nas análises por MEV das amostras de SiGQ preparadas por diferentes processos de resfriamento, vide Tabela 4.14, foi possível confirmar que, quanto maior a taxa de resfriamento, menor será a quantidade de fases intermetálicas formadas.

Por esta metodologia foi possível caracterizar a fase intermetálica $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ na amostra 9L20Fe, as fases intermetálicas $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ e FeSi_2Al_3 na amostra 9L10R e a fase $\text{Si}_{2,4}\text{Fe}(\text{Al})$ na amostra 9L40Fe.

Para a amostra 9L40Fe foi observada a presença do elemento oxigênio em 3 das 7 determinações realizadas, sendo obtido o teor médio de 63,615% em percentagem atômica para este elemento.

TABELA 4.14 – Elementos presentes nas fases intermetálicas observadas nas amostras analisadas via MEV neste trabalho

amostra	resfriamento	Elementos presentes
9L10Cu	alto	AlSiFeCa (n=5) Al (18,5), Si (39,1), Fe(25,3), Ca(4,6) AlSiFe (n=1) Al (61,7), Si (18,3), Fe(13,5) AlSiCa (n=1) Al (21,3), Si (67,6), Ca(10,6) AlSiFe (n=1) Al (5,7), Si (59,7), Fe(27,2)
9L40Fe	moderado	AlSiFeCa (n=12) Al (22,3), Si (52,0), Fe(20,2), Ca(4,4) AlSiFeCaTi (n=4) Al (12,9), Si (47,8), Fe(18,9) Ca(1,9), Ti (12,5) AlSiFe (n=12) Al (8,4), Si (63,3), Fe(27,4) AlSiFeTi (n=4) Al (4,1), Si (51,3), Fe(7,2), Ti (12,9)
9L20Fe	moderado	AlSiFeCa (n=40) Al (36,7), Si (41,6), Fe(13,9), Ca(6,6) AlSiFeCaTi (n=14) Al (33,7), Si (38,7), Fe(17,4) Ca(8,2), Ti (6,7) AlSiCa (n=2) Al (30,1), Si (50,0), Ca(15,3) AlSiFeTi (n=6) Al (27,5), Si (37,8), Fe(20,1), Ti (13,2)
9L10R	lento	AlSiFeCa (n=38) Al (35,4), Si (41,2), Fe(17,9), Ca(5,2) AlSiFeCaTi (n=13) Al (31,4), Si (40,5), Fe(16,6) Ca(4,3), Ti (7,4) AlSiFe (n=12) Al (47,6), Si (25,4), Fe(14,8) AlSiFe(Ti) (n=14) Al (24,3), Si (38,9), Fe(19,9), Ti (15,8) AlSiCa (n=2) Al (42,3), Si (37,0), Ca(19,9) AlSiCaTi (n=1) Al (37,4), Si (42,2), Ca(15,8), Ti (3,8)

n = número de determinações; o valor apresentado é a média da percentagem atômica.

4.3. Caracterização microestrutural por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os resultados obtidos pela análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permitiu a obtenção dos padrões de difração de elétrons (PDE), utilizando-se nanofeixe, em áreas selecionadas nos contornos de grão e subgrão além da morfologia da amostra.

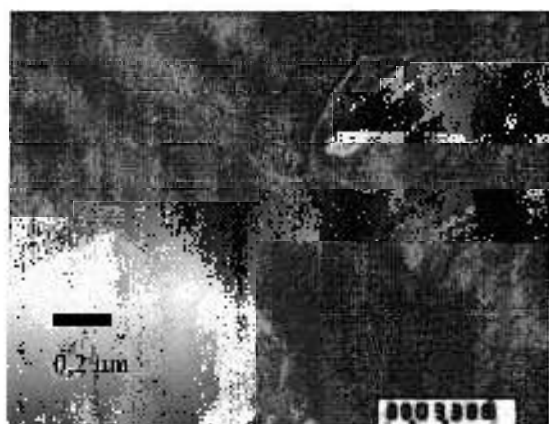
A utilização do MET analítico (imagem, PDE e microanálise) permitiu-nos obter além da morfologia da amostra e o PDE, a realização da microanálise por Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDS), sendo possível uma melhor compreensão da formação das fases intermetálicas observadas nas amostras de SiGQ, devido a possibilidade da realização de análise qualitativa e semiquantitativa na área selecionada para a caracterização dos intermetálicos presentes.

Os resultados obtidos com o padrão de difração eletrônico (PDE) comparados com a microanálise qualitativa indicaram a formação das fases intermetálicas formadas pelos elementos químicos Al, Si, Fe, Ca e Ti e foram comparadas com as fases intermetálicas obtidas no presente trabalho via MEV/EDS, os quais estão de acordo com os resultados obtidos por Dubrous *et al.* (1990), Margaria *et al.* (1996) e Vogelaar (1996).

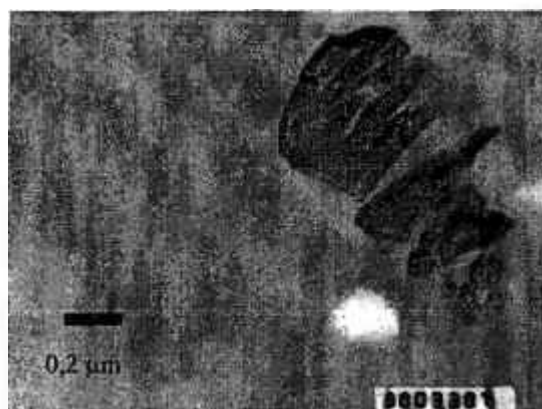
Nas amostras de SiGQ 9L40Fe e 9L10Cu foram observadas as fases intermetálicas Al_2Si_2Ca e $Si_8Al_6Fe_4Ca$, relacionadas respectivamente com o aumento da reatividade e seletividade. A fase $Si_{2,4}Fe(Al)$ observada possui efeito negativo tanto na reatividade quanto na seletividade (Dubrous *et al.*, 1990). Também foi observada a presença da fase intermetálica $FeSi_2Al_3$ e do elemento oxigênio. Foi possível a observação de fases binárias, ternárias e quaternárias nas amostras analisadas.

4.3.1. Características das fases intermetálicas encontradas em amostras de SiGQ

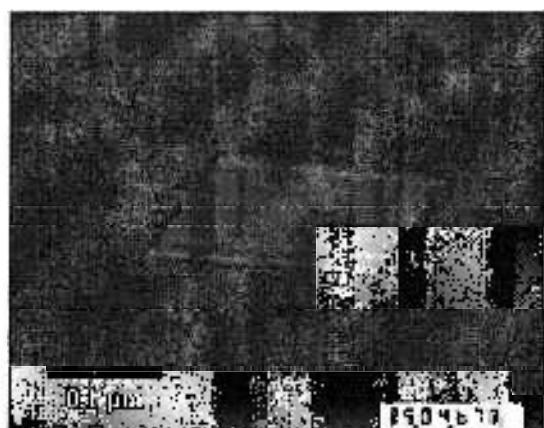
Na figura 4.23 (a) e (b) são apresentadas as micrografias eletrônicas obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de SiGQ 9L10Fe, onde



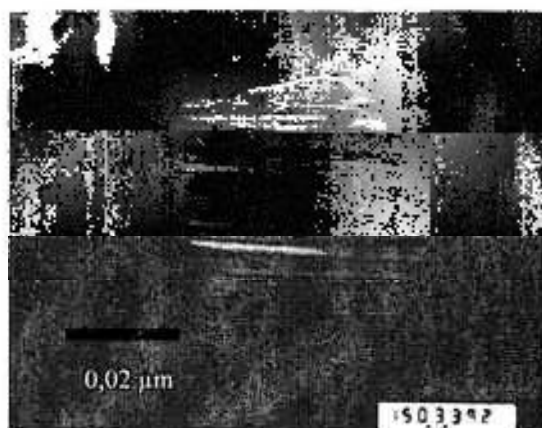
(A)



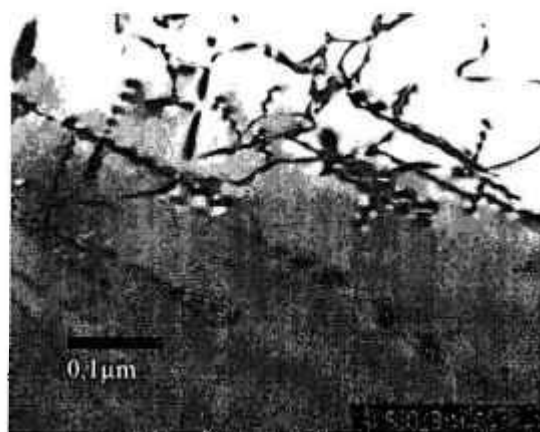
(B)



(C)



(D)



(E)

FIGURA 4.23 - Micrografias eletrônicas obtidas por MET da amostra de SiGQ 9L10Fe em (a) imagem em campo escuro, (b) imagem em campo claro, (c) falha de empilhamento, (d) partícula observada em campo escuro e (e) rede de discordâncias.

visualizamos a presença de uma fase intermetálica, observada em campo escuro na figura 4.23 (a) e em campo claro na figura 4.23 (b).

Na figura 4.23 (c) observamos uma falha de empilhamento presente na amostra de SiGQ 9L10Fe e a presença de uma partícula em 4.23 (d) observada em imagem de campo escuro. Em 4.23 (e) foi observado um emaranhado de discordâncias que provavelmente se originou no processo de preparação da amostra.

Na figura 4.24 (a) é apresentada a micrografia obtida por MET da amostra de SiGQ 9L40Fe (foto A018).

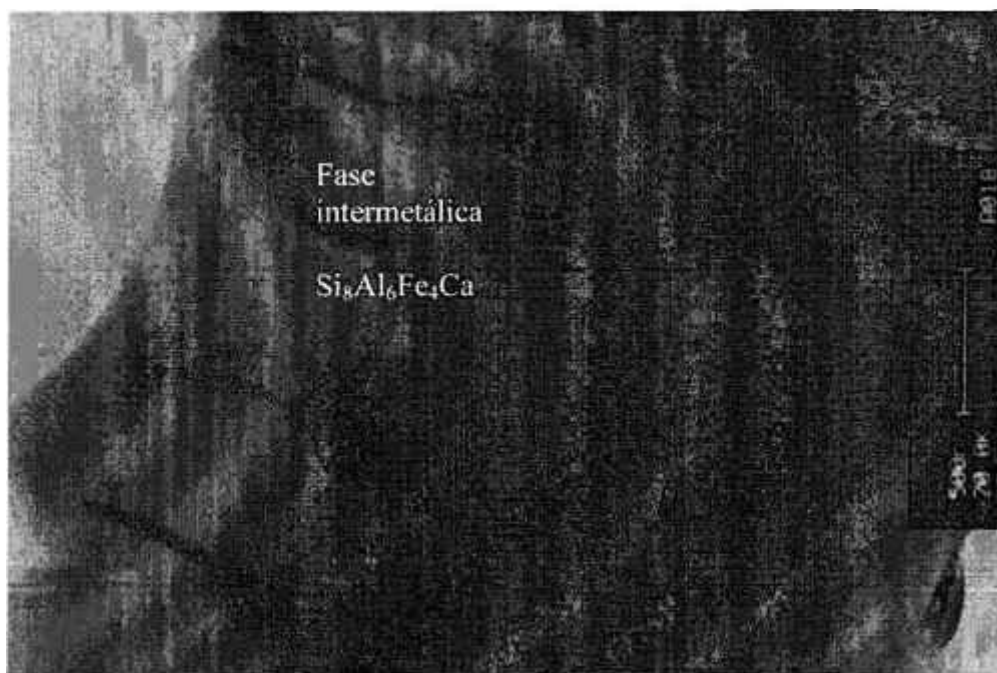
Para a região selecionada foi realizada uma microanálise qualitativa e semiquantitativa obtendo-se a fase quaternária formada pelos elementos Si, Al, Fe e Ca conforme espectro obtido por EDS apresentado na Figura 4.24 (b).

Na Tabela 4.15 são apresentados os resultados da análise semiquantitativa para a região selecionada.

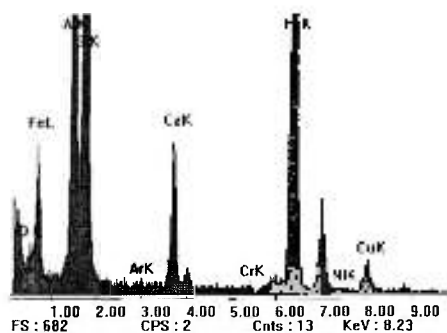
TABELA 4.15 - Resultados da análise semiquantitativa relativa à Fig. 4.24 (a), para amostra de SiGQ 9L40Fe

Elemento	Al	Si	Ca	Fe	O	Cr	Ni	Cu	Ar
%peso	21,80	33,65	5,64	32,96	4,44	0,20	0,12	1,08	0,11
%atômica	26,57	39,41	4,63	19,41	9,13	0,13	0,07	0,56	0,09

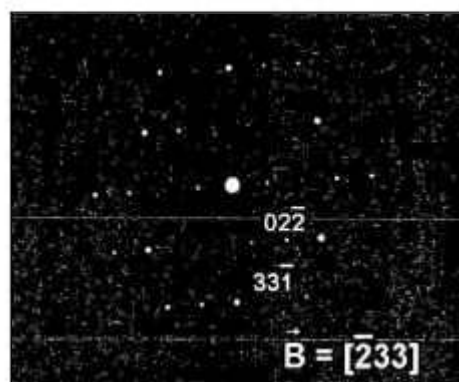
Ao se comparar os valores obtidos na análise semiquantitativa por MET analítico com os resultados de Vogelaar (1996), Tab. 4.16 a seguir, podemos afirmar que a fase intermetálica encontrada se trata da fase quaternária $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$. A presença de oxigênio indica a formação de óxidos na fase. A presença de Ar se deve provavelmente a sua utilização durante o afinamento da amostra por feixe de íons e a presença das impurezas Cr, Cu e Ni corroboram com as análises realizadas pela análise por ativação com nêutrons, cujos resultados são apresentados em 4.4. A Figura 4.24 (c) apresenta o padrão de difração eletrônica da área selecionada da Fig. 4.24 (a) e sua indexação.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.24 - Em (a) Micrografia eletrônica por TEM da amostra de SiGQ 9L40Fe e em (b) Espectro de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) obtido por MET analítico relativo a fase observada na figura 4.24 (a), contendo a fase intermetálica $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ e (c) padrão de difração de elétrons da fase intermetálica $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$.

Anglézio *et al.* (1990) ao analisarem por MET amostras de SiGM caracterizaram a fase $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ como sendo triclínica com $a=1,3923\text{nm}$, $b=1,3896\text{nm}$, $c=1,3900\text{nm}$ e $\alpha=92,4^\circ$, $\beta=110,3^\circ$ e $\gamma=119,9^\circ$.

TABELA 4.16 - Composição química elementar da fase quaternária de $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ em % atômica para 69 observações conforme Vogelaar (1996)

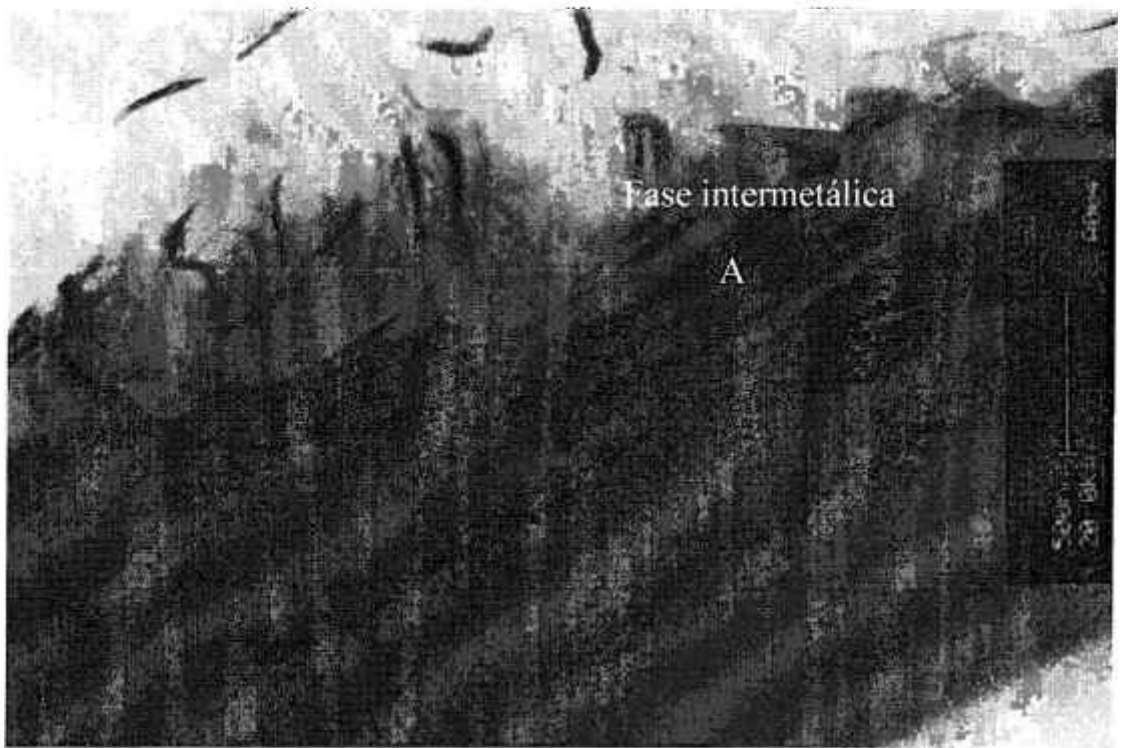
Elemento	Varição da % atômica
Si	37,4-48,8
Al	24,3-37,1
Fe	18,6-31,1
Ca	1,2-3,8

Na figura 4.25 (a) observamos a presença de uma região contendo alto teor de alumínio (78,05% em percentagem atômica), oxigênio (14,50% em percentagem atômica) e silício (4,44% em percentagem atômica). Na Figura 4.25 (b) é expresso o EDS para a região analisada e em 4.25 (c) o respectivo padrão de difração eletrônico.

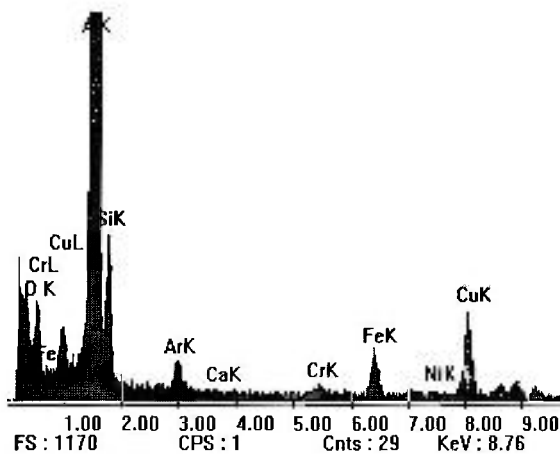
Na Figura 4.26 (a) observamos a presença de uma região contendo a fase intermetálica composta pelos elementos Al, Si, Fe, Ca e Ti. Para a região observada na Fig. 4.26(a) foi realizada a microanálise, obtendo-se os resultados expressos na Tabela 4.17.

TABELA 4.17 - Resultados da análise semiquantitativa realizada na região A da amostra de SiGQ 9110Cu (Figura 4.26)

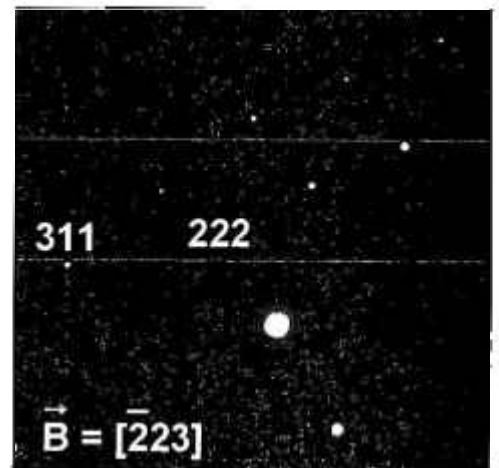
Elemento	Al	Si	Ca	Fe	Cu	Ti
%peso	21,56	30,87	6,07	38,18	1,13	2,19
%atômica	28,57	39,30	5,42	24,45	0,63	1,64



(a)

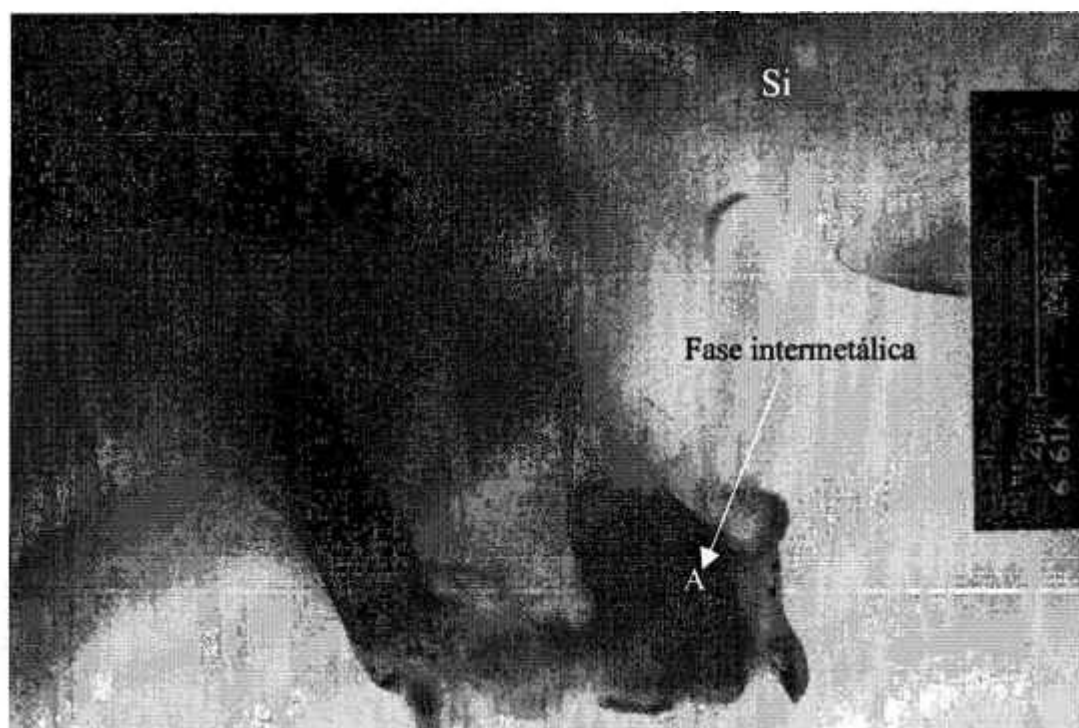


(b)

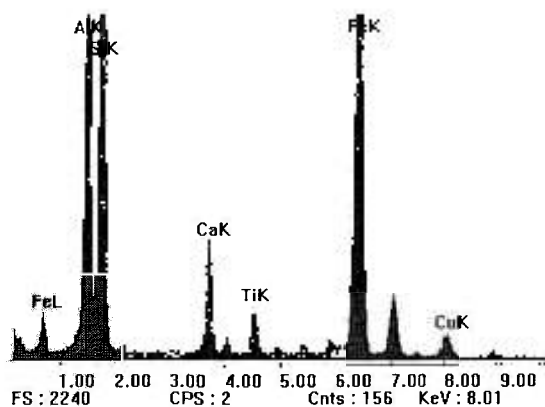


(c)

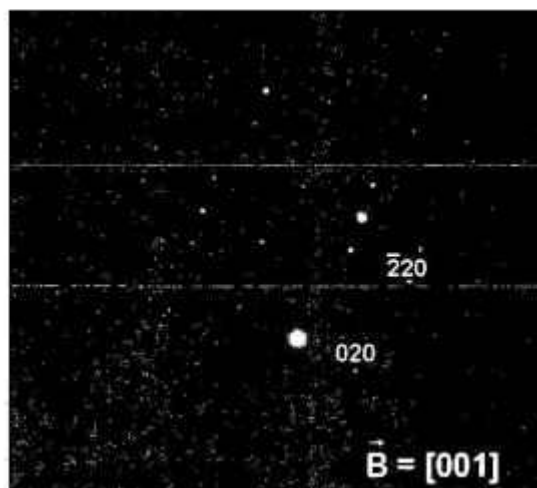
FIGURA 4.25 – (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L40Fe, (b) Espectro de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) obtido da região A e (c) padrão de difração de elétrons da região A.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.26 - (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L10Cu, (b) Espectro de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), obtido por MET analítico relativo à fase intermetálica composta pelos elementos Al, Si, Fe, Ca e Ti, presente na região A da figura 4.26 (a) e em (c) padrão de difração eletrônico obtido da região, presente na figura 4.26 (a).

Os resultados analíticos apresentados na Tabela 4.17 em percentagem atômica estão de acordo com os resultados obtidos por Vogelaar (1996), proposto para a composição elementar da fase intermetálica $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$, exceto para o teor de cálcio, que está acima do parâmetro máximo proposto pelo referido autor que foi de 3,8% em percentagem atômica. A presença de Ti também foi relatada por Vogelaar como impureza em nível menor que 0,5% em percentagem atômica, sendo que na presente análise foi encontrado o teor de Ti correspondente a 1,64% em percentagem atômica.

O PDE que se encontra na Figura 4.26 (c), referente à região estudada em 4.26(a), apesar da presença de titânio, confirma que a fase presente é a fase intermetálica $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$, identificada após a sua indexação conforme Edington (1975), Loretto (1988), Iporhowski (1989) e Murr (1991).

Na micrografia da Figura 4.27 (a) observamos a fase intermetálica formada pelos elementos Al, Si, Fe e Ca na amostra de SiGQ 9L40Fe, presente na região escura, cujo espectro de raios X energia dispersiva (EDS) está expresso em (b) e o PDE em (c). A análise semiquantitativa da fase intermetálica, obtida por EDS, revelou a presença de Ca (15,9% em percentagem atômica) cujo valor está acima do valor máximo proposto para a fase $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$, como pode ser observado na Tab. 4.16.

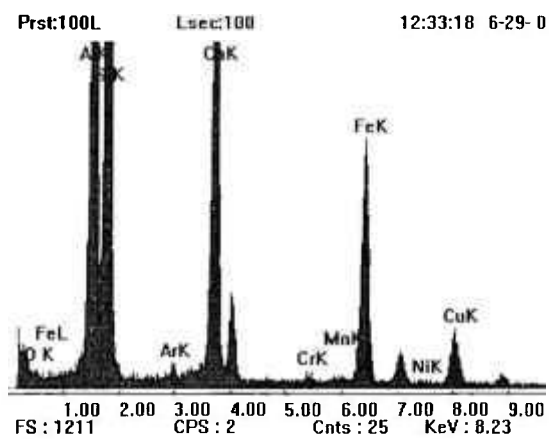
A análise semiquantitativa revelou a presença de oxigênio (2,5% em percentagem atômica), indicando a provável formação de óxidos. Portanto, a fase intermetálica cristalizada apresentada na Figura 4.27(a) deve ser a fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$, cujos valores dos elementos químicos presentes em porcentagem atômica estão de acordo com os valores propostos por Dubrous *et al.* (1990), e contendo oxigênio na região analisada.

Margaria (1996) explica que a formação da fase intermetálica ternária $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ ao invés da quaternária $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ ocorre devido à indução de um estado de não equilíbrio provocado por altas taxas de solidificação.

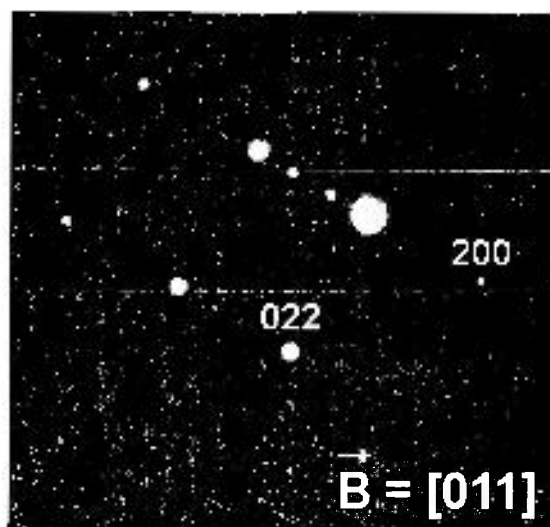
Na Tabela 4.18 são apresentados os resultados da análise semiquantitativa em percentagem atômica para a região observada na Figura 4.27 (a). Em 4.27 (c) é apresentado o PDE da fase intermetálica $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.27 - (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiQ 9L40Fe, (b) Espectro de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) da fase intermetálica constituída pelos elementos químicos Si, Al, Fe e Ca, (c) padrão de difração eletrônica da fase intermetálica observada em (a).

TABELA 4.18 – Resultados da análise semiquantitativa referente a amostra de SiGQ 9L40Fe, Figura 4.27(a)

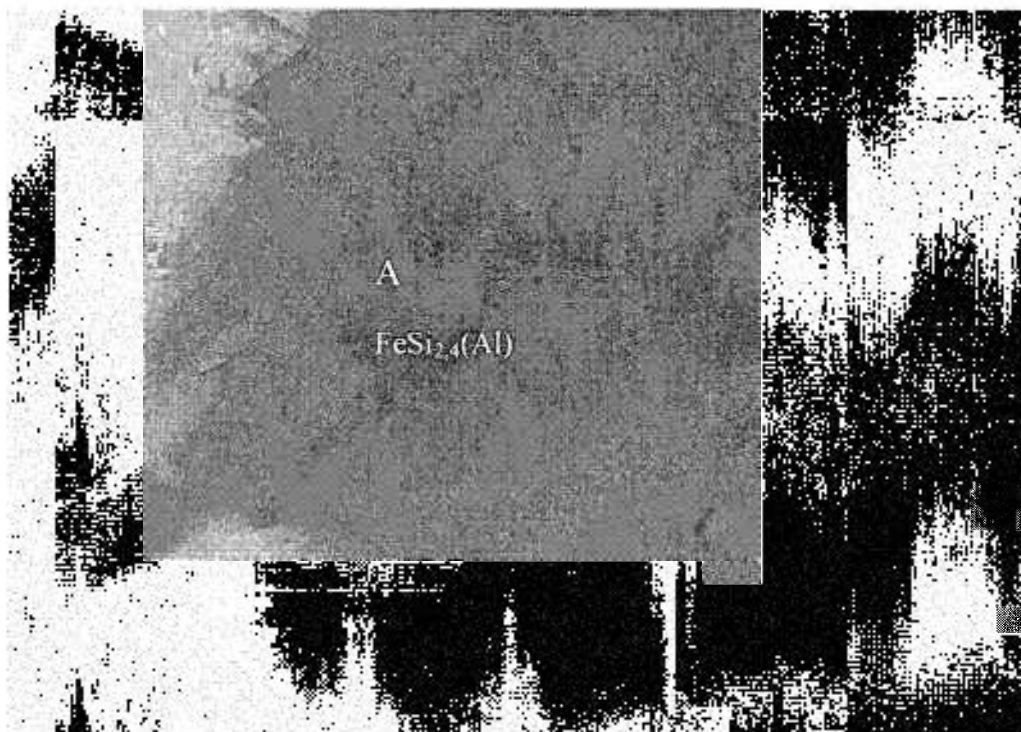
Elemento	Al	Si	Ca	Fe	O	Cr	Ni	Cu	Mn
%atômica	33,8	40,3	15,9	6,2	2,5	0,16	0,07	0,76	0,11

Na micrografia eletrônica por MET analítico, Figura 4.28(a), foi realizada a microanálise na região A, referente a amostra de SiGQ 9L10Cu, onde obtivemos como resultado da análise a presença da fase intermetálica $\text{FeSi}_{2,4}(\text{Al})$, conforme espectro por EDS da Fig. 4.28(b), cuja análise semiquantitativa nos fornece os seguintes valores em percentagem atômica: 27,16% (Fe), 59,68% (Si), 5,75% (Al), que estão de acordo, com os valores encontrados por Dubrous *et al.* (1990) e Vogelaar (1996), e apresentam, como impurezas, os elementos químicos Ca, Ti, Cr e Cu, abaixo de 1% em percentagem atômica, sendo que a presença de Cu se deve ao porta-amostra utilizado no MET. Verificou-se também a presença de oxigênio (6,60 % em percentagem atômica), indicando a formação de óxido na fase intermetálica analisada.

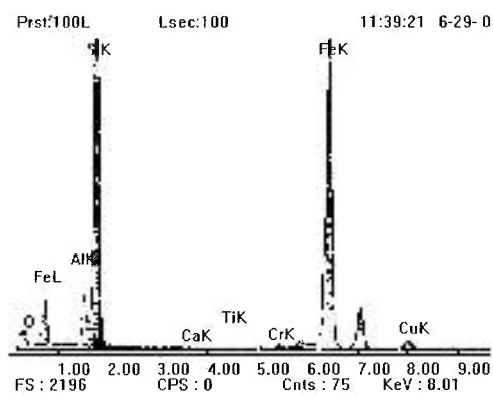
Complementando a análise por EDS, foi obtido o padrão de difração eletrônica na mesma região para se determinar a estrutura da fase intermetálica, $\text{FeSi}_{2,4}(\text{Al})$, sendo a estrutura hexagonal com $a=1,12\text{nm}$, $b=1,24\text{nm}$, $c=2,61\text{nm}$, $\alpha=90,0^\circ$, $\beta=90,0^\circ$ e $\gamma=120,0^\circ$, conforme Figura 4.28(c).

Na Figura 4.29 (a) é apresentada a micrografia eletrônica por MET analítico da amostra de SiGQ 9L40Fe, onde foi observada a formação da fase intermetálica FeSi_2Al_3 (região A)

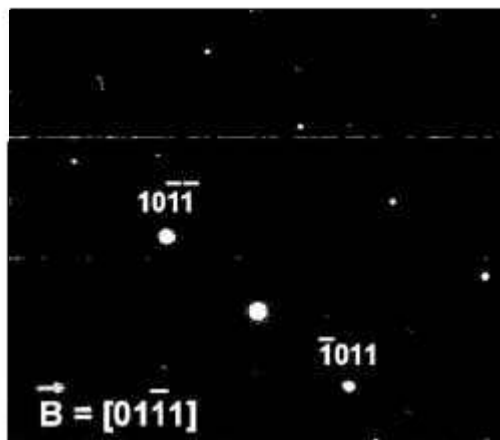
A microanálise por EDS referente a região analisada apresentou os elementos Al, Si e Fe, sendo que na análise semiquantitativa os valores obtidos para estes elementos em percentagem atômica foram respectivamente 43,82%, 33,70% e 15,41%. Estes valores estão de acordo com os observados para a formação da fase intermetálica FeSi_2Al_3 proposta por Vogelaar (1996). Foram também observadas como impurezas, em percentagem atômica menor que 1%, os elementos Cu, Ni, Mn, Cr, Ca e Ar, no entanto foi



(a)

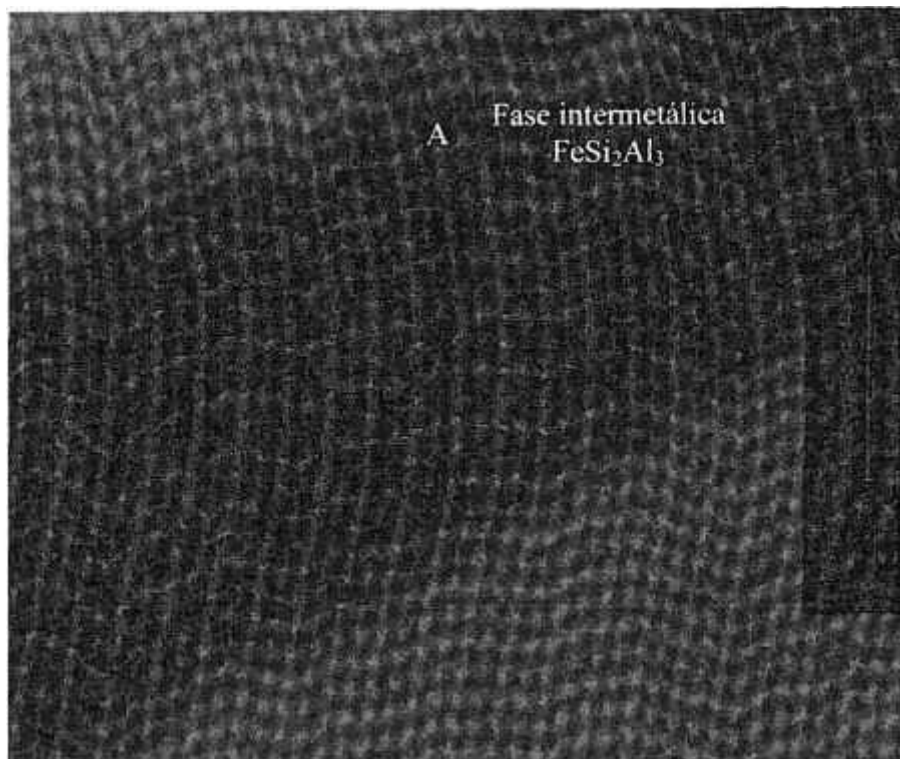


(b)

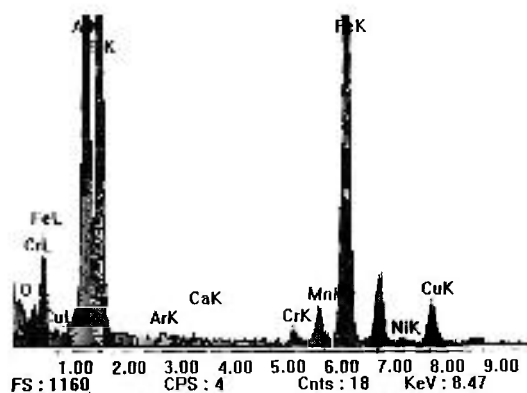


(c)

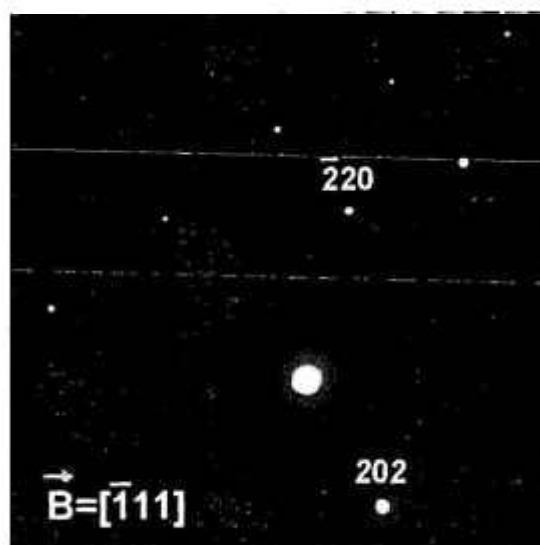
FIGURA 4.28 - (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L10Cu, (b)Espectro de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), obtido por MET analítico relativo à fase intermetálica $\text{FeSi}_{2.4}(\text{Al})$, presente na região A da figura 4.28 (a) e em (c) padrão de difração eletrônico obtido da região A figura 4.28 (a).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.29 - (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L40Fe, (b) Espectro de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) da região A figura 4.29 (a) e em (c) padrão de difração eletrônico da fase intermetálica FeSi_2Al_3 presente na região A da figura 4.29 (a).

observada a presença de oxigênio com percentagem atômica de 5,36%. Em 4.29(c) temos o PDE para a fase FeSi_2Al_3 encontrada.

Na micrografia eletrônica obtida por MET analítico da Figura 4.30 (a), amostra de SiGQ 9L10Cu, observamos a fase intermetálica contendo os elementos químicos Al, Si e Ca, formando a fase intermetálica $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$, responsável pelo aumento da reatividade, que foi determinada pela microanálise realizada na região A, conforme espectro por energia dispersiva (EDS), apresentado em 4.30 (b). O resultado da análise semiquantitativa forneceu-nos os seguintes valores em percentagem atômica expressos na Tabela 4.19. As impurezas observadas nesta fase foram Fe, Cr e Cu.

TABELA 4.19 - Resultados da análise semiquantitativa referente à Figura 4.30(b)

Elemento	Al	Si	Ca
%atômica	21,4	67,6	10,6

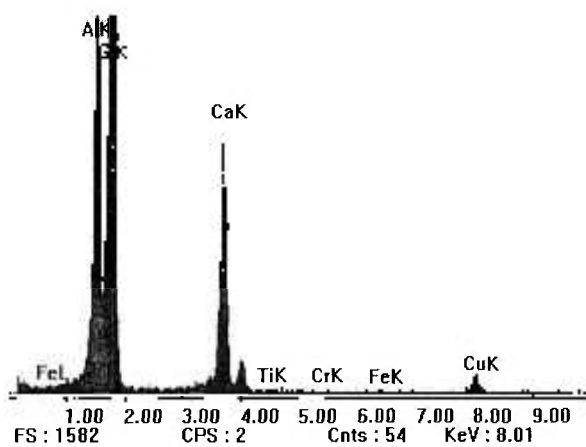
Além dos elementos relacionados na Tabela 4.19, foi observada a presença de Fe (0,04 %), Cr (0,04%) e Cu (0,32%), em percentagem atômica, como impureza na fase intermetálica.

Na Figura 4.30 (c) temos o padrão de difração de elétrons, na área selecionada da região A da Figura 4.30 (a), onde foi realizada a microanálise por EDS, sendo que após a indexação do PDE foi obtida a fase intermetálica $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$ a partir da comparação com o arquivo do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffractions Standards). A estrutura é hexagonal com $a=0,4132\text{nm}$, $b=0,4132\text{nm}$, $c=0,7140\text{nm}$, $\alpha=90,0^\circ$, $\beta=90,0^\circ$ e $\gamma=120,0^\circ$, com parâmetro de rede $A=0,1728\text{nm}$.

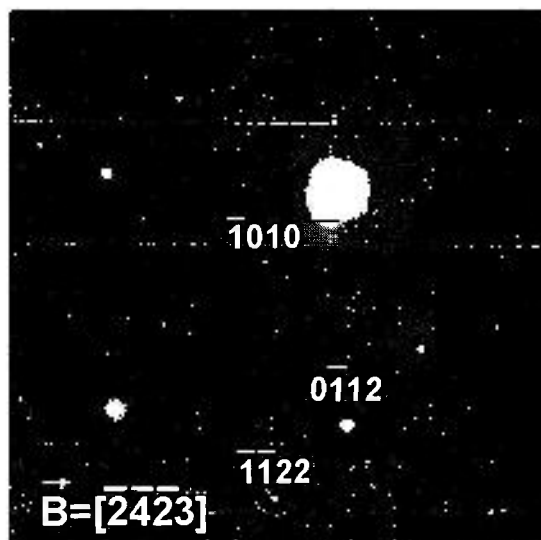
Vogelaar (1996) em seus estudos com SiGM não encontrou a fase intermetálica $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$, porém esta fase foi encontrada por outros autores como Dubrous *et al.* (1990), Margaria *et al.* (1992) e Rong (1992), todos trabalharam com SiGM.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.30 - (a) Micrografia eletrônica por MET da amostra de SiGQ 9L10Cu, (b) Espectro de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) da região A figura 4.30 (a) e em (c) padrão de difração eletrônico da fase intermetálica observada na figura 4.30 (a).

A análise pela técnica de difração de raios X também foi realizada porém devido ao volume de intermetálicos presentes nas amostras ser inferior a 5% em volume não foi possível a caracterização dos intermetálicos por esta técnica, obtendo-se apenas a caracterização da matriz de silício.

4.4 Análise por Ativação por Nêutrons (AAN)

Muitos elementos se tornam radiativos quando bombardeados por partículas energéticas como prótons, dêuterons, partículas alfa ou nêutrons. A atividade resultante pode fornecer dados para análises quantitativas. Como procedimento para a análise de elementos traço nas amostras de Silício de Grau Químico (SiGQ) pelo Método de Análise por Ativação por Nêutrons, inicialmente as amostras foram lavadas com água destilada e acetona de grau PA e, posteriormente, secas em estufa a 100 °C. Cerca de 80 mg de amostras de silício foram irradiadas, juntamente com os padrões dos elementos de interesse, em duas séries de irradiações no reator IEA-R1m.

Os radioisótopos de meia-vida curta, como ^{51}Ti , ^{49}Ca , ^{56}Mn , ^{52}V e ^{66}Cu foram determinados após irradiações de 1 minuto em fluxos da ordem de $10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Irradiações de 8 horas sob fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ foram efetuadas para a determinação dos elementos Cr, Fe, Zr e Ni.

Após o tempo de decaimento adequado, a atividade gama induzida, dos elementos da amostra e padrão foram medidas num espectrômetro de raios gama. Os espectros foram processados utilizando-se o programa de computação VISPECT2 e os radioisótopos formados foram identificados pela energia dos raios gama emitidos e meia-vida. As concentrações dos elementos foram calculados pelo método comparativo de análise por ativação por nêutrons.

O elemento alumínio (Al) possui atividade de pequena duração (2,3 minutos de meia-vida), por esse motivo não foi analisado, uma vez que pudemos detectá-lo por outro método.

Na Tabela 4.20 são apresentados os resultados obtidos para as amostras de SiGQ 9L40Fe, 9L10Fe, 9L20Fe, 9L10R e 9L10Cu e na Tabela 4.21 são apresentados os

resultados obtidos para os elementos ferro e cálcio para as amostras produzidas pelo processo de atomização.

TABELA 4.20 – Resultados obtidos para as amostras de SiGQ por AAN ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Elemento	9L40 Fe	9L10Fe	9L20Fe	9L10R	9L10Cu
Ca	nd	1065 \pm 107	834 \pm 48	456 \pm 130	nd
Cr	67 \pm 1	13,4 \pm 0,2	14,1 \pm 0,1	16,2 \pm 0,2	18,4 \pm 0,2
Cu	161 \pm 12	nd	nd	nd	nd
Fe	7300 \pm 200	2450 \pm 40	2370 \pm 110	2570 \pm 110	2670 \pm 100
Mn	93 \pm 7	88 \pm 9	39 \pm 1	54 \pm 3	83 \pm 6
Ni	26 \pm 8	9 \pm 3	13 \pm 3	14 \pm 4	14 \pm 4
Ti	188 \pm 50	141 \pm 40	207 \pm 52	104 \pm 35	180 \pm 40
V	6,4 \pm 0,7	7,1 \pm 0,3	5,5 \pm 0,8	4,9 \pm 0,5	5,8 \pm 0,5
Zr	15 \pm 5	12 \pm 4	12 \pm 7	12 \pm 7	51 \pm 4

nd : não detectado

TABELA 4.21 – Resultados obtidos por AAN ($\mu\text{g g}^{-1}$) para as amostras atomizadas de SiGQ

Elemento	AT50BA	AT53BA	AT52BA	AT54BA	AT50F	AT53G	AT52F	AT50G
Ca	217 \pm 39	258 \pm 40	117 \pm 49	511 \pm 101	177 \pm 56	258 \pm 55	242 \pm 49	332 \pm 59
Fe	2858 \pm 23	2545 \pm 74	2568 \pm 36	2994 \pm 51	2439 \pm 19	2321 \pm 54	1666 \pm 10	2749 \pm 59

A análise por ativação neutrônica tem sido usada na caracterização de materiais de alta pureza devido a sua alta sensibilidade, precisão e boa exatidão (Morcelli *et al.*, 1999). Também é muito utilizada na caracterização de ligas metálicas de ferro, aço e zircônio entre outros (Dulski, 1995, Nunes *et al.*, 1997).

Nas análises realizadas para as amostras fabricadas pelo processo de atomização, o tempo de contagem utilizado para o elemento cálcio foi de 2 minutos para que fosse possível detectar a presença deste elemento. .

Os resultados obtidos na análise por ativação neutrônica corroboram com os resultados obtidos pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O objetivo principal do trabalho, identificação e caracterização das fases intermetálicas presentes nas amostras de silício grau químico, foi alcançado.

A microscopia óptica permitiu observar o tamanho de grão, a existência de fases intermetálicas presentes no contorno de grão, e em algumas regiões analisadas a segregação destas fases intermetálicas presentes nas amostras

Foi possível a identificação e caracterização das fases intermetálicas presentes nas amostras de silício grau químico, a partir das análises realizadas nas amostras, obtidas por diferentes taxas de resfriamento, utilizando-se a técnica de microanálise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva associada ao microscópio eletrônico de varredura, em regiões selecionadas, a partir da imagem de elétrons retroespalhados (contraste de número atômico).

Utilizando-se a técnica de espectroscopia de raios X por energia dispersiva em um microscópio eletrônico de varredura, foram determinadas, para as amostras de silício grau químico obtidas por lingotamento, as fases intermetálicas quaternárias: $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ e AlSiFeTi , as fases intermetálicas ternárias: $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$, Si_2FeTi e $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ e a fase intermetálica binária: $\text{FeSi}_{2,4}(\text{Al})$; para as amostras de SiGQ obtidas por atomização foram identificadas as fases intermetálicas $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$, FeSi_2Al_3 e $\text{FeSi}_{2,4}(\text{Al})$.

A identificação da composição estequiométrica de várias fases intermetálicas não foi possível devido às distorções, apresentadas nas microanálises semiquantitativas, obtidas em relação aos teores médios propostos pela literatura.

As análises realizadas no microscópio eletrônico de transmissão analítico foram de fundamental importância para a caracterização microestrutural das amostras de

silício grau químico, pois permitiu a obtenção do padrão de difração eletrônico de área selecionada nas fases intermetálicas encontradas a partir da microanálise semiquantitativa por espectroscopia de energia dispersiva, confirmando os resultados obtidos nas análises realizadas por espectroscopia de energia dispersiva em um microscópio eletrônico de varredura.

Os dados obtidos por análise por ativação neutrônica permitiram a análise quantitativa dos elementos químicos presentes nas fases intermetálicas e a confirmação da presença de impurezas como Ni, Cr, Cu, Mn, V e Zr, encontradas muitas vezes nas análises semiquantitativas por espectroscopia de energia dispersiva, as quais devem ser originárias provavelmente da matéria-prima utilizada na produção das amostras de silício grau químico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGLÉZIO, J. C.; SERVANT, C.; DUBROUS, F., Characterization of metallurgical grade silicon. **J.Mater.Res.** v.5, n.9, p.1984, 1990.

BAUD, L.; MARGARIA, T.; Evolution and Control of the Silicon Process In: **Silicon for the Chemical Industry IV**, June 3-5, Geiranger, Norway, 1998, Eds. H.A.Øye, H. M. Rong, L. Nygaard, G. Schussler, J. Kr. Tuset, p.27-31, 1998.

CHOPRA, K. S., Characterization of silicon metal In: INTERNATIONAL FERROALLOYS CONGRESS, 5th, April 23-26, 1989, New Orleans. **Proceedings...** New Orleans: p.227-245, 1989.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), **Anuário Mineral Brasileiro**, Brasília, DF, v.30, DNPM, 2002.

DUBROUS, F.; ANGLEZIO, J. C.; SERVANT, C., Structure and behavior of Metallurgical Silicon, In: ELETRIC FURNACE CONFERENCE, 47th, 1990. **Proceedings...** p.241-247, 1990.

DULSKI, T. R., Steel and related materials. **Anal.Chem.** v.67, p.21R-32R, 1995.

EDINGTON, J. W., **Practical electron microscopy in materials science**. Monographs in practical electron microscopy in materials science 2, Macmilian Philips Technical Library, Cambridge, 1975.

EIE, M.;GANGSTAD, A.; RONG, H. M.; SEMB, H.; SØRHEIM,H., Method for Determination of Active Aluminum in Silicon In: **Silicon for the Chemical Industry IV**, Geiranger, Norway, June 3-5, 1998, Eds. H.A.Øye, H.M. Rong, L.Nygaard, G. Schussler, J. Kr. Tuset, p.69-74, 1998.

FAZANO, C. A. T. V., “ **A prática metalográfica**”, Editora Hemus , São Paulo, 1980

IGAMI M. P. Z.; ZARPELON, L. M. C., **Guia para elaboração de publicações científicas**. São Paulo: IPEN, 2002.

IPOHORSKI, M., **Microscopia eletrônica de lâminas delgadas**. Comissão Nacional de Energia Atômica, Departamento de Materiais, Buenos Aires, 1989.

KASHIWABA, J. J.; NOGUEIRA, P. F.; RODRIGUES, D.; NETO, J.B.F., Microstructural characterization of chemical grade silicon. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MATERIALS AND METALLURGICAL TECHNOLOGY, 2nd, 1997, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo, 1997.

KESTENBACH, H.; BOTTA FILHO, W. J., **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura**. Associação Brasileira de Metalurgia, São Paulo, 1994.

KURZ, W.; FISHER, D. J., “**Fundamentals of solidification**”, 3rd edition , Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, p.01-17, 1992

LAROCHELLE, P.; BOISVERT, R.; KSINSIK, D., Hollow electrode injection in silicon metal production. In: **Silicon for the Chemical Industry IV**, Geiranger, Norway, June 3-5, 1998, Eds. H.A.Øye, H.M. Rong, L.Nygaard, G. Schussler, J. Kr. Tuset, p.33-40, 1998.

LI, Y.; OHIN, P.; QUIVY, A; TELOHAY, P.; LEGENFRE, B., Enthalpy of formation of Al-Fe-Si alloy (τ_5 , τ_{10} , τ_1 , τ_9), **J.All.Com.** v.298, p.198-202, 2000.

LINDE, J. P., Future Supply and Demand of Silicon to the Chemical Industry In: **Silicon for the Chemical Industry IV**, Geiranger, Norway, June 3-5, 1998, Eds. H.A.Øye, H.M. Rong, L.Nygaard, G. Schussler, J. Kr. Tuset, p.13-21, 1998.

LORETTO, M. H., **Electron beam analysis of materials**. Ed. Chapman and Hall, London, 2nd. Edition, 1988.

MARGARIA T., Influence of Cooling on Silicon Structure, In: **Silicon for the Chemical Industry III**, Sandfjord, Norway, June 18-20, 1996, Eds. H.A.Øye, H.M. Rong, B. Ceccaroli, L. Nygaard, J. Kr. Tuset (Trodheim, Norway), p.87-94, 1996.

MARGARIA T.; REBIERE M.; TRAVERZAZ, F.; DUMAY C., Silicon Refining: Experimental Studies and Industrial Means to Control Silicon Quality, In: **Silicon for the Chemical Industry III**, Sandfjord, Norway, June 18-20, 1996, Eds. H.A.Øye, H.M. Rong, B. Ceccaroli, L. Nygaard, J. Kr. Tuset (Trodheim, Norway), p.21-31, 1996.

MAY, J. B., Silicon to silicones a partnership for growth. In: **Silicon for the Chemical Industry IV**, Geiranger, Norway, June 3-5, 1998, Eds. H.A.Øye, H.M. Rong, L.Nygaard, G. Schussler, J. Kr. Tuset, p.9-12, 1998.

MORCELLI, A.; MONTEIRO, W. A.; MAIHARA, V.; RODRIGUES, D.; FERREIRA NETO, J.B.; MONTAGNA, L.S., Chemical grade silicon. **Acta Microscopica**, v.8, p.171-172, 1999.

MURR, L. E.; “**Electron and ion Microscopy and microanalysis – Principles and applications**” 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York, 1991.

NETO, J.B.; “**Estudo do comportamento das impurezas de Al e Ca contidos no silício em contato com escórias do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃**”. 1991. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP-IPT, São Paulo.

NETO, J.B., Refining and characterization of silicon for the chemical industry. In: **Silicon for the Chemical Industry IV**, Geiranger, Norway, June 3-5, 1998, Eds. H.A.Øye, H.M. Rong, L.Nygaard, G. Schussler, J. Kr. Tuset, p51-68, 1998.

NUNES, C. A.; SAKIDJA, R.; PEREPEZKO, J. H., Phase stability in high temperature Mo-rich Mo-B-Si alloys, In: **Structural Intermetallics**, Edited by M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D.B. Miracle, R. Wagner, and M. Yamaguchi, The Minerals, Metals & Materials Society, p.831-839, 1997.

OHNO, A., **Solidificação dos metais**. Tradutores: Paulo da Silva Pontes e Nivaldo Lemos Cupini, São Paulo, Livraria Ciência e Tecnologia, 1988.

PROKHOROV, A. M.; PETROV, G. N.; IASAMANOV, N. A., TKACHEVA, T. M., Raw Material for High Quality Silicon Production and Specific Features of Carbon Thermal Reduction, In: **Silicon for the Chemical Industry IV**, Geiranger, Norway, June 3-5, 1998, Eds. H.A.Øye, H. M. Rong, L.Nygaard, G. Schussler, J. Kr. Tuset, p.85-92, 1998.

RODRIGUES, D.; FILHO, C. A. F. R.; FERREIRA, J. B.; KASHIWABA, J.; SALGADO L.; NOGUEIRA P., Chemical Grade silicon particles produced by atomization. **Materials Science Forum**, v.299-300, p.182-189, 1999.

RODRIGUES, D.; NETO, J. B. F.; SALGADO, L.; NOGUEIRA, P. F.; POÇO, J. G. R., Inert gas atomization of chemical grade silicon, **Advanced Powder Technology II**, v.189(1), p.276-281, 2001.

RONG, H.M., Quality criteria for silicon used for organo silicon industry. **Metallwissenschaft** , v.42, p.681-684, 1988.

RONG, H. M., **Silicon for the Direct Process to Methylchlorosilanes**. 1992. Tese (Doutorado) - Institut for Uorganisk Kjemi, Universitet I Trondheim, Norway.

SAUTHOFF, G., **Intermetallics**. Ed.VCH, German, 1995.

SEO, E. S. M., **Estudo Cinético da Cloração do Silício**. 1996. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

VOGELAAR, G. C.. Analysis of Intermetallic Phases in Silicon Ingots of Different Thickness, In: **Silicon for the Chemical Industry III**, Sandfjord, Norway, June 18-20, 1996, Eds. H.A.Øye, H.M. Rong, B. Ceccaroli, L. Nygaard, J. Kr. Tuset (Trodheim, Norway), p.95-112, 1996.

WARREN, B. E., "**X-Ray diffraction**", Massachusetts Institute of Technology, Addison-Wesley publishing Company, California, 1969.