

ACCUREC Recycling GmbH
45472 Mülheim/Ruhr

**Direkte prozessstufenarme Gewinnung von
Solar-Silizium aus Rohsilizium unter
Vermeidung der Silanchemie**

Abschlussbericht über das Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ: 24677-21/2 von der
Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Dr.-Ing. Reiner Weyhe und Prof. Dr.-Ing. Bernd Friedrich

August 2009

06/02

Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	24677-21/2	Referat	Fördersumme	216 000 €
Antragstitel		Direkte prozessstufenarme Gewinnung von Solarsilizium aus Rohsilizium unter Vermeidung der Silanchemie		
Stichworte		Silizium , Solarzellen , Metallurgie		
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
1,5 + 0,5 Jahre	01.01.07	31.12.08	1/2	
Zwischenberichte	0			
Bewilligungsempfänger		Accurec GmbH		Tel 0208-781173
		Wiehagen 12-14		Fax 0208-781174
		D – 45472 Mülheim		Projektleitung
				Dr. Weyhe, Prof. Friedrich
				Bearbeiter
				Dr. Weyhe, Prof. Friedrich
Kooperationspartner		IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling		
		Institut und Lehrstuhl der RWTH Aachen		
		Intzestr. 3		
		D – 52056 Aachen		
Deutsche Bundesstiftung Umwelt □ An der Bornau 2 □ 49090 Osnabrück □ Tel 0541/9633-0 □ Fax 0541/9633-190 □ http://www.dbu.de				

Projektkennblatt



der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az

24677-21/2

Referat

Fördersumme

216 000 €

Zusammenfassung

Die durchgeführten theoretischen und experimentellen Ausarbeitungen zielen darauf, ein alternatives, prozessstufenarmes Herstellungsverfahren von Silizium aus Rohsilizium zu untersuchen. Damit soll das bisher übliche, kostenaufwändige und ökologisch diffizile Herstellungsverfahren der Siliziumchlorierung, -destillation und -dechlorierung ergänzt werden. In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Institut und Lehrstuhl der RWTH Aachen ermöglichte die Bundesstiftung Umwelt/Osnabrück mit der Förderung AZ 24677 die Durchführung der Studien.

Der alternative Behandlungsansatz betrachtet die Raffination von Rohsilizium im schmelzflüssigen Zustand. Hier soll nicht das Silizium z.B. mittels Chlorierung verdampft und von den verbleibenden Verunreinigungen getrennt, sondern die Verunreinigungen von dem verbleibenden Silizium getrennt werden. Die Reduzierung der Behandlungsverfahren auf die folgenden zwei effizienten und miteinander verknüpften Prozessschritte, würde eine deutliche Unterschreitung der Produktionskosten gegenüber dem konventionell raffinierten Solar-Grade-Silizium mittels Chlorierung bewirken. Zur Untersuchung und Verifikation standen dabei die:

a) Spülgasbehandlung der Schmelze (OGP - oxidative gas purging), bei der die Siliziumschmelze mit möglichst feindispersen Spülgas durchdrungen wird. Dazu wird über eine Poröskopflanze ein inertes Trägergas mit sauerstoffhaltigen bzw. hydrolysierenden Reaktionszusätzen eingeleitet. Selektiv können dadurch Störstoffe oxidiert und damit verschlackt bzw. verflüchtigt werden. Nach Abschluss der Spülbehandlung müssen unter Schutzgas gebildete Reaktionsschlacken von der Badoberfläche entfernt werden.

In diesem Berichtsteil wurde die Spülgasbehandlung als Raffinationsmethode für metallurgisches Silizium beschrieben und in Schmelzversuchen erprobt. Zunächst wurde ein allgemeiner Überblick über die Produktion von Silizium und den Siliziummarkt gegeben. Alternative metallurgische Raffinationstechniken wurden beschrieben und Ergebnisse anderer Autoren dargestellt. Als ein wesentlicher Punkt dieses Teils wurde die Spülgasbehandlung von Silizium mit diversen Gasarten mit Hilfe des thermoschemischen Simulationsprogramms FactSage berechnet. Auf Grundlage dieser Berechnungen und Erkenntnissen, die durch Vorversuche an einem Wassermodell gewonnen wurden, wurde ein Versuchsaufbau für die Begasung von Silizium entwickelt. Der gewählte Aufbau zeigte sich als geeignet zur Durchführung einer Spülgasbehandlung. Es wurden Gasbehandlungen im 1,25 kg Maßstab mit verschiedenen Gasen durchgeführt. Folgende Gase wurden durch eine Quarzlanze mit poröser Fritte in Schmelze geblasen: Argon; Argon/Wasserstoff; Argon/Sauerstoff; Argon/Chlor sowie angefeuchtetes Argon und ein angefeuchtetes Gasgemisch aus Argon und Wasserstoff. Calcium zeigt in allen Versuchen einen starken Abbau, sogar bei Spülung mit reinem Argon. Das Sauerstoffangebot durch das SiO₂ des Tiegels scheint ausreichend zu sein um den Calciumwert signifikant zu senken. Gleiches gilt in abgeschwächter Form für Aluminium. Generell ist in allen Versuchen ein Abbau von Aluminium und Calcium zu beobachten. Die Gehalte von Eisen und Mangan zeigen keinen Abbau durch eines der Gase, es kommt sogar zu einer Konzentrationssteigerung dieser Elemente. Titan ließ sich während dieser Versuchsreihe nur durch sauerstoffhaltiges Spülgas nennenswert entfernen. Die Phosphorkonzentration ließ sich durch die Begasung mit Chlor und Sauerstoff senken. Einen starken Abbau zeigte Phosphor bei der Begasung mit feuchten Gasen. Der angestrebte Abbau von Bor blieb bei allen Versuchen aus. Auch die von anderen Autoren vorgeschlagene Begasung mit wasserdampfhaltigen Gasen brachte keine Erfolge bei der Borentfernung. Der Versuch der Ermittlung einer Abbaukurve durch unterschiedlich lange Versuche bei sonst gleichen Bedingungen scheiterte an den stark schwankenden Analyseergebnissen. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse scheint die Spülgasbehandlung mit den gestesteten Gasen und unter den gewählten Bedingungen nicht geeignet um metallurgisches Silizium zu solartauglichem Silizium zu raffinieren. Jedoch könnten problematische Gehalte an Verunreinigungen wie z. B. Phosphor, welcher sich sonst nur durch eine Vakuumbehandlung ausreichend entfernen lässt, durch die Begasung mit feuchten Gasen gesenkt werden.

Der Vergleich zwischen den thermochemischen Berechnungen und den durchgeführten Versuchen zeigt, dass sich das Potential der Behandlung grob mit FactSage vorhersagen lässt. Jedoch ist der Abbau in den meisten Fällen höher als berechnet. Auch ist der Siliziumverlust in den Versuchen wesentlich höher als von FactSage berechnet. Dies liegt daran, dass FactSage die Kinetik der Reaktion nicht berücksichtigt. Durch das Einblasen findet eine heftige Reaktion zwischen Gas und Schmelze statt, bei der sich nicht das durch FactSage berechnete Gleichgewicht einstellt.

b) Vakuum – Destillation der Schmelze, die entsprechend ihrer Temperaturabhängigen Partialdampfdrücke metallische Verunreinigungen aus dem Silizium durch Verdampfung entziehen kann. Hohe Verdampfungsraten der leichtflüchtigeren Verunreinigungen werden durch einen optimierten Stoffaustausch an der Schmelzbadoberfläche mittels induktiven Rührens der Schmelze gewährleistet. Die Metaldämpfe können außerhalb des Schmelzraumes in einen Kondensator sicher abgeschieden werden, ohne die Siliziumschmelze wieder zu kontaminieren.

In einer Vorabtrachtung wurden die Möglichkeiten und Verfahrensgrenzen aller betroffenen einzelnen Verunreinigungselemente durch Bestimmung der Dampfdruckkurven ermittelt. Zudem wurden anschließend ihre Verdampfungsraten als Funktion von Temperatur und des Systemdruck auf Basis umfangreicher Literaturercherchen berechnet. Die konzipierte und umgebaute Behandlungsanlage entsprach den technischen Anforderungen während der experimentellen Versuchsphase. Die Untersuchungsmatrix des Versuchsplanes beinhaltete die Variation der Parameter: Schmelztemperatur, Anlagedruck, Schmelzbadhöhe und Behandlungszeit.

Rohsilizium einer Ausgangsqualität 99,1 % konnte dabei auf eine reproduzierbare Reinheit von 99,94 % verbessern, bzw. die Verunreinigungsanteile um 94 % reduzieren. In der Einzelbetrachtung der Elemente zeigte lediglich das Verunreinigungselement Phosphor trotz seines hohen Dampfdruckes eine unterdurchschnittlichen Behandlungserfolg, und konnte auf nur auf minimal 8ppm gesenkt werden.

Als Nachteilig für den vorgeschlagenen Behandlungsweg zeigte sich der hohe Si-Verluste von 10 - 15 %, bzw. bis zu 25 % bei überhitzter Schmelze. Er ist für eine industrielle Ausbaufähigkeit/Anwendung kostenkritische zu sehen. Trotz der festgestellten starken Badbewegung und damit großer theoretischen Austauschfläche hat die niedrige Füllbadhöhe einen signifikanten positiven Einfluss auf das Behandlungsergebnis. Anscheinend ist für den Materialaustausch an der Phasengrenze das kleine Verhältnis von Badhöhe zu Schmelzvolumen von entscheidender Bedeutung. Beide Effekte führen zu der Aussage, dass die vakuumdestillative Behandlung als einstufige Raffinationsmethode nur bedingt geeignet erscheint, wohl aber für spezifische Elemente eine effiziente Reinigungsmethodik zur Verfügung stellt.

Den einzelnen, wie auch verknüpften Behandlungsergebnissen des Rohsiliziums ist gemeinsam, dass ein weiterer, finaler Reinigungsschritt angeschlossen werden muss um annähernd notwendige Qualitätsziele erreichen zu können. Da die vorgeschlagenen Raffinationsmethoden mit den gegebenen Untersuchungen an ihre physikalischen Grenzen stoßen, erscheint hier die Methodik der Segregation als geeignetes, ergänzendes Behandlungsmittel um die Verunreinigungen, insbesondere der Elemente Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti und V im Siliziumprodukt senken zu können. Aus diesem Grunde wird die weitere Begleitung des bereits in der Skizze beschriebenen dritten, hoch innovativen Behandlungsschrittes empfohlen. Es nutzt die physikalischen Eigenschaften signifikant geringerer Löslichkeit von Fremdatomen im Si-Kristall gegenüber der Schmelze und wird heute z.B. durch die gerichtete Erstarrung zu poly- und monokristallinem Silizium industriell bereits routiniert angewendet. Fremdatome werden im idealen Grenzfall vor der Erstarrungsfront hergetrieben ohne in das Kristall mit eingebaut zu werden. Mangels Badbewegung z.B. durch eine ausgeschalteter Induktionsspule, und zunehmender Viskosität der erstarrenden Schmelze werden die noch verbleibenden Verunreinigungen jedoch nicht in der Restschmelze homogen verteilt, sondern konzentrieren sich exponentiell unmittelbar vor der Erstarrungsfront auf. In Folge werden real die Fremdatome in der fraktalen Front bevorzugt mechanisch eingebaut und führen zu funktionsschädlichen und irreparablen Gitterdefekten. Demgegenüber unterstützt die Rotation des vorgeschlagenen, innengekühlten Kristallisationseinsatzes den Diffusionsausgleich der Fremdatome und bewirkt in Korrelation mit dem geringen Temperaturgradienten zwischen Schmelze und Kühleinheit die Abscheidung glatter bzw. zellulärer Si-Schichten. Dendritenbildung in der fraktalen Kristallisationsfront als Ursache für den Einbau von Verunreinigungsmetallen soll dadurch vermieden werden. Die Möglichkeit große Oberflächen mit steuerbarer Kühlleistung in der Kühleinheit zu nutzen, zeigt ein hohes Produktivitätspotenzial des vorgeschlagenen Verfahrens auf.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Einleitung

Ziel und Gesamtbewertung der erhaltenen Ergebnisse

A Ausgangssituation

B Zielsetzung

C Aufgabenstellung

C1 Accurec

C2 IME

D Zusammenfassung der Projektergebnisse

Hauptteil

Berichtsteil ACCUREC - Vakuumdestillation

- 1. Verunreinigungselemente in metallurgischem Silizium**
- 2. Verdampfungsraten der Verunreinigungsmetalle**
- 3. Konstruktion und Auslegung der Laboranlage**
- 4. Versuche im Labormaßstab**
 - 4.1 Einfluss der Behandlungstemperatur**
 - 4.2 Einfluss des Behandlungsdruckes**
 - 4.3 Einfluss der Behandlungsdauer**
 - 4.4 Einfluss der Schmelzbathöhe**
 - 4.4.1 Untersuchung des Einflusses der Prozesstemperatur**
 - 4.4.2 Untersuchung des Einflusses des Prozessdruckes**
 - 4.4.3 Untersuchung des Einflusses der Prozessdauer**

4.4.4 Untersuchung des Einflusses der Schmelzbadhöhe

- 5. Betrachtung der Einzelergebnisse**
- 6. Silizium-Verdampfungsverluste**

Berichtsteil IME - Spülgasbehandlung

- 7. Thermochemische Rechnungen zur Spülgasbehandlung**
 - 7.1 Berechnung der optimalen Parameter**
 - 7.2 Simulation der Spülgasbehandlung**
- 8. Experimentelle Arbeiten**
 - 8.1 Charakterisierung des Einsatzmaterials**
 - 8.2 Auslegung und Voruntersuchungen am Wassermodell**
 - 8.3 Versuchsplanung**
 - 8.4 Versuchsaufbau**
 - 8.5 Versuchsdurchführung und Beobachtungen**
 - 8.5.1 Versuchsdurchführung**
 - 8.5.2 Beobachtungen während der Versuche**
 - 8.6 Auswertung der Ergebnisse**
 - 8.6.1 Bewertung der Lanza-haltbarkeit**
 - 8.6.2 Bewertung der Tiegelhaltbarkeit**
 - 8.7 Diskussion und Bewertung der Ergebnisse**
- 9. Zusammenfassende Bewertung der Untersuchungen zur Spülgasbehandlung**

Gesamtfazit und Ausblick

Schrifttumsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

- Tabelle 1: Analysen von MG-Silizium: Literatur und eigenes Probenmaterial
- Abbildung 1: Hauptverunreinigungselemente MG-Silizium [1], [2], sowie Probenmaterial
- Abbildung 2: Dampfdruck relevanter Metalle
- Abbildung 3: Maximale Verdampfungsraten reiner Metalle nach Langmuir
- Abbildung 4: Maximale Verdampfungsraten reiner Metalle nach Hertz-Knudsen
- Abbildung 5: Anlagenschema Versuchsanlage
- Abbildung 6: Ansicht Versuchsanlage
- Abbildung 7: Metaldampfkondensator
- Abbildung 8: Staubabscheider
- Abbildung 9: Induktionsspule I / schematischer Aufbau
- Abbildung 10: Temperaturgleichmäßigkeit Spule I
- Abbildung 11: typischer Quarz- /Graphittiegelbefund mit Spule I
- Abbildung 12: Temperatur-Zeit Profil Spule II
- Abbildung 13: Quarztiegel mit Schmelze, Versuchsserie IIA
- Abbildung 14: Versuchsablauf Referenzversuch
- Abbildung 15: Verunreinigungen als Funktion der Behandlungstemperatur
- Abbildung 16: Verunreinigungen als Funktion des Behandlungsdruckes
- Abbildung 17: Verunreinigungen als Funktion der Behandlungsdauer
- Abbildung 18: Verunreinigungen als Funktion der Schmelzbadhöhe
- Abbildung 19: Einzelauswertung Phosphor
- Abbildung 20: Einzelauswertung Aluminium
- Abbildung 21: Einzelauswertung Kalzium
- Abbildung 22: Einzelauswertung Magnesium
- Abbildung 23: Einzelauswertung Eisen
- Abbildung 24: Einzelauswertung Zirkonium und Bor
- Abbildung 25: Si-basierte Kondensate in der Deckelisololation
- Abbildung 26: Si-Verdampfungsverluste
- Abbildung 27: Unterschied FactSage – Realität
- Abbildung 28: FactSage Berechnung zur Temperatúrauswahl
- Abbildung 29: FactSage Berechnung zur Druckauswahl
- Tabelle 2: Für die Berechnungen mit FactSage verwendete Legierung
- Abbildung 30: FactSage Berechnung zur Simulation der Begasung mit Sauerstoff
- Abbildung 31: FactSage Berechnung zur Simulation der Begasung mit Chlor
- Abbildung 32: FactSage Berechnung zur Simulation der Begasung mit Wasserdampf

Abbildung 33: Metallurgisches Silizium

Tabelle 3: Analyse Ausgangsmaterial - ICP-OES

Tabelle 4: Geometrische und physikalische Ähnlichkeiten zwischen Schmelz- und Modellversuchen

Abbildung 34: Aufbau Modellversuche

Abbildung 35: Fotos der Modellversuche

Tabelle 5: Durchschnittliche Eigenschaften im Modellversuche erzeugter Blasen bei verschiedenen Volumenströmen

Abbildung 36: Technische Zeichnung der Spüllanze

Abbildung 37: Spülgaslanze; oben: neu/unten: nach 20 min Begasung

Abbildung 38: Spülgassystem; links: CAD-Skizze; rechts: Foto (ohne Graphitkupplung und Lanze)

Tabelle 6: Geplante Versuche zur Raffination von metallurgischem Silizium

Abbildung 39: Vakuum/Druckinduktionsofen HVOi4 (Degussa) des IME, Außenansicht

Tabelle 7: Technische Daten des HVOi4 - Ofens des IME

Abbildung 40: Degussaofen, Innenansicht

Abbildung 41: Skizze des Tiegeleinbaus

Abbildung 42: Skizze des Spülgassystems

Abbildung 43: Fotos der Schmelzversuche

Tabelle 8: Parameter der einzelnen Versuche

Tabelle 9: Ergebnisse der Spülgasversuche

Abbildung 44: Prozentuale Konzentrationsänderung der Verunreinigungen

Abbildung 45: Veränderung der Verunreinigungskonzentrationen durch die Spülgasbehandlung

Abbildung 46: Typische Schäden an der Spülfritte nach den Versuchen

Abbildung 47: Bruchstück des Tiegels nach zwei Schmelzen

Abbildung 48: Abbaukurve für Spülversuche mit Ar/H₂ - Gasgemisch

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

GDMS	Glow Discharge Mass Spectrometry
MG-Si	Metallurgical Grade Silicon
Ni-CrNi	Nickel-Chrom/Nickel Thermoelement
ppm	Parts Per Million
Pt-RhPt	Platin-Rhodium/Platin Thermoelement
SG-Si	Solar Grade Silicon
ICP-OES	Induktions gekoppelte Plasmaspektroskopie
NPW	Natriumpolywolframatlösung
FactSage	EDV Programm zur Simulation chemischer Reaktionen

Einleitung

Ziel und Gesamtbewertung der erhaltenen Ergebnisse

A Ausgangssituation

In der Photovoltaik haben sich trotz einer Vielzahl geeigneter Halbleitermaterialien kommerziell gefertigte Solarzellen auf Silizium Basis durchgesetzt. Der erreichbare Marktzuwachs in seinen Prognosen wird dadurch bestimmt werden, ob ein Durchbruch in der Wettbewerbsfähigkeit dieser erneuerbaren Energiegewinnung ohne Subventionen gelingt, indem die Herstellungskosten durch neue Technologien und Upscaling-Effekte gesenkt werden können. Rund ein Viertel der Modulherstellungskosten entfallen allein auf den Basiswerkstoff Silizium, den die Solarindustrie bisher überwiegend aus teuren Abfällen der Halbleiterindustrie bezog. An dieses Halbleiter-Silizium wird von der Industrie ein etwa 100-fach höherer Qualitätsanspruch gestellt. Es wird im aufwendigen Siemensverfahren gewonnen, das mittels Chlorierung und Destillation Silizium von seinen Verunreinigungen trennt. Da die stagnierende Halbleiterindustrie nicht mehr, sondern eher durch Qualitätssicherungsmaßnahmen weniger off-spec Material erzeugt, die Solarindustrie aber eine stark steigende Nachfrage erfährt, sind alternative und ökologisch vertretbarere Verfahren gefragt.

B Zielsetzung

Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung und Erprobung eines innovativen Verfahrens zur Gewinnung von hochreinem Silizium, das zur Herstellung von Solarwafern verwendet werden kann. Eine signifikante Einsparung in der Prozesskette eines Solarwafers ist nur dann erreichbar, wenn ein alternatives Verfahren zum heutigen SG-Si Gewinnungsverfahren, dem Siemens-Prozess gefunden werden kann. Im vorliegenden Gemeinschaftsprojekt soll prozessstufenarm unter Vermeidung der Silan-Chemie aus Rohsilizium in drei schmelzmetallurgischen Raffinationsschritten Solar-Grade Silizium gewonnen werden, das den geforderten Qualitäten zur Darstellung von Solarwafern entspricht. Neben den ökonomischen Vorteilen eines zeitlich stark verkürzten und apparativ vereinfachten Behandlungsverfahrens, bietet die Vermeidung der gesamten Chlorchemie ein evidenten ökologisches Verbesserungspotenzial.

C Aufgabenstellung

C1 Accurec

Ebenfalls im schmelzflüssigen Zustand sollen parallel die Raffinationspotenziale der Vakuumdestillation zur Herstellung von SG-Si untersucht werden. Entsprechend ihrer Temperatur abhängigen Partialdampfdrücke werden leichter flüchtige Verunreinigungen wie As, P, Se, Zn, Cd, Mg, Pb etc. dem Silizium durch Verdampfung entzogen, wobei die Verdampfungsrate durch optimierten Stoffaustausch an der Schmelzbadoberfläche einerseits und Senkung des Behandlungsdruckes andererseits gesteigert wird. Die abdestillierten Metalldämpfe werden außerhalb des Schmelzraumes mit einem mit Wasser gekühltem Kondensator sicher abgeschieden, ohne die Siliziumschmelze wieder zu kontaminieren. Besondere Anforderungen werden darüber hinaus an Bauweise und Betrieb des Vakuum- und Destillationssystems gestellt, damit die notwendigen Enddrücke im Bereich des Feinvakuums bis <

0,01 mbar eingestellt werden können. Gegenstand der experimentellen Untersuchungen ist darüber hinaus die Erprobung der Rührwirkung verschiedener Spulenkonstruktionen, Effizienz des Vakuum-Metaldampfabscheiders, Optimierung der Verdampfungsfläche und Praxistauglichkeit des Staubabscheiders vor dem Evakuierungssystem.

C2 IME

Rohsilizium, einer bestverfügbaren MG-Si Qualität soll in einem Feinvakuum-Induktionsofen flüssig raffiniert werden. Im ersten Raffinationsschritt wird die Siliziumschmelze unter Schutzgas-Atmosphäre verschiedener Unterdrücke mit möglichst feindispersen Spülgas durchdrungen. Dazu wird über einen Spülstein bzw. einer Poröskopflanze ein inertes Trägergas mit sauerstoffhaltigen Reaktionszusätzen eingeleitet. Selektiv können dadurch Störelemente wie Al, C, Be, P, S, Cr, Fe, etc. oxidiert und damit verschlackt bzw. im Unterdruck verflüchtigt werden. Hydrolysierende Reaktionszusätze sollen den Austrag flüchtiger Verbindungen wie beispielsweise Borhydroxid (BOH) unterstützen. Nach Abschluss der Spülbehandlung sind gebildete Reaktionsschlacken unter Schutzgas von der Badoberfläche entfernt worden, wozu u.A. ein spezieller wassergekühlter Greifer eingesetzt wird. Gegenstand der experimentellen Untersuchungen im 5 kg Maßstab ist die Erprobung der Tiegelmaterialeien, der Spülgasaggregate, die Reinigung der Schmelze von der Schlacke, die Auswahl eines geeigneten Trägergases und die Bestimmung der Raffinationseffizienz von Reaktionszusätzen. Die Versuchsmatrix ist dabei mit den wesentlichen Prozessparametern Druck und Temperatur verknüpft worden.

D Zusammenfassung der Projektergebnisse

Die durchgeführten theoretischen und experimentellen Ausarbeitungen zielen darauf, ein alternatives, prozessstufenarmes Herstellungsverfahren von Solarsilizium aus Rohsilizium zu untersuchen. Damit soll das bisher übliche, kostenaufwändige und ökologisch diffizile Herstellungsverfahren der Siliziumchlorierung, -destillation und -dechlorierung ergänzt werden. In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Institut und Lehrstuhl der RWTH Aachen ermöglichte die Bundesstiftung Umwelt/Osnabrück mit der Förderung AZ 24677 die Durchführung der Studien.

Der alternative Behandlungsansatz betrachtet die Raffination von Rohsilizium im schmelzflüssigen Zustand. Hier soll nicht das Silizium z.B. mittels Chlorierung verdampft und von den verbleibenden Verunreinigungen getrennt, sondern die Verunreinigungen von dem verbleibenden Silizium getrennt werden. Die Reduzierung der Behandlungsverfahren auf die folgenden zwei effizienten und miteinander verknüpften Prozessschritte, würde eine deutliche Unterschreitung der Produktionskosten gegenüber dem konventionell raffinierten Solar-Grade-Siliziums mittels Chlorierung bewirken. Zur Untersuchung und Verifikation standen dabei die:

Spülgasbehandlung der Schmelze (OGP - oxidative gas purging), bei der die Siliziumschmelze mit möglichst feindispersen Spülgas durchdrungen wird. Dazu wird über eine Poröskopflanze ein inertes Trägergas mit sauerstoffhaltigen bzw. hydrolysierenden Reaktionszusätzen eingeleitet. Selektiv können dadurch Störstoffe oxidiert und damit verschlackt bzw. verflüchtigt werden. Nach Abschluss der Spülbe-

handlung müssen unter Schutzgas gebildete Reaktionsschlacken von der Badoberfläche entfernt werden.

In diesem Berichtsteil wurde die Spülgasbehandlung als Raffinationsmethode für metallurgisches Silizium beschrieben und in Schmelzversuchen erprobt. Zunächst wurde ein allgemeiner Überblick über die Produktion von Silizium und den Siliziummarkt gegeben. Alternative metallurgische Raffinationstechniken wurden beschrieben und Ergebnisse anderer Autoren dargestellt. Als ein wesentlicher Punkt dieses Teils wurde die Spülgasbehandlung von Silizium mit diversen Gasarten mit Hilfe des thermoschemischen Simulationsprogramms FactSage berechnet. Auf Grundlage dieser Berechnungen und Erkenntnissen, die durch Vorversuche an einem Wassermodell gewonnen wurden, wurde ein Versuchsaufbau für die Begasung von Silizium entwickelt. Der gewählte Aufbau zeigte sich als geeignet zur Durchführung einer Spülgasbehandlung. Es wurden Gasbehandlungen im 1,25 kg Maßstab mit verschiedenen Gasen durchgeführt. Folgende Gase wurden durch eine Quarzlanze mit poröser Fritte in Schmelze geblasen: Argon; Argon/Wasserstoff/; Argon/Sauerstoff; Argon/Chlor sowie angefeuchtetes Argon und ein angefeuchtetes Gasgemischt aus Argon und Wasserstoff. Calcium zeigt in allen Versuchen einen starken Abbau, sogar bei Spülung mit reinem Argon. Das Sauerstoffangebot durch das SiO_2 des Tiegels scheint ausreichend zu sein um den Calciumwert signifikant zu senken. Gleiches gilt in abgeschwächter Form für Aluminium. Generell ist in allen Versuchen ein Abbau von Aluminium und Calcium zu beobachten. Die Gehalte von Eisen und Mangan zeigen keinen Abbau durch eines der Gase, es kommt sogar zu einer Konzentrationssteigerung dieser Elemente. Titan ließ sich während diese Versuchsreihe nur durch sauerstoffhaltiges Spülgas nennenswert entfernen. Die Phosphorkonzentration ließ sich durch die Begasung mit Chlor und Sauerstoff senken. Einen starken Abbau zeigte Phosphor bei der Begasung mit feuchten Gasen. Der angestrebte Abbau von Bor blieb bei allen Versuchen aus. Auch die von anderen Autoren vorgeschlagene Begasung mit wasserdampfhaltigen Gasen brachte keine Erfolge bei der Bor-entfernung. Der Versuch der Ermittlung einer Abbaukurve durch unterschiedlich lange Versuche bei sonst gleichen Bedingungen scheiterte an den stark schwankenden Analyseergebnissen. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse scheint die Spülgasbehandlung mit den gestesteten Gasen und unter den gewählten Bedingungen nicht geeignet um metallurgisches Silizium zu solartauglichem Silizium zu raffinieren. Jedoch könnten problematische Gehalte an Verunreinigungen wie z. B. Phosphor, welcher sich sonst nur durch eine Vakuumbehandlung ausreichend entfernen lässt, durch die Begasung mit feuchten Gasen gesenkt werden.

Der Vergleich zwischen den thermochemischen Berechnungen und den durchgeführten Versuchen zeigt, dass sich das Potential der Behandlung grob mit FactSage vorhersagen lässt. Jedoch ist der Abbau in den meisten Fällen höher als berechnet. Auch ist der Siliziumverlust in den Versuchen wesentlich höher als von FactSage berechnet. Dies liegt daran, dass FactSage die Kinetik der Reaktion nicht berücksichtigt. Durch das Einblasen findet eine heftige Reaktion zwischen Gas und Schmelze statt, bei der sich nicht das durch FactSage berechnete Gleichgewicht einstellt.

Vakuum – Destillation der Schmelze, die entsprechend ihrer Temperaturabhängigen Partialdampfdrücke metallische Verunreinigungen aus dem Silizium durch Verdampfung entziehen kann. Hohe Verdampfungsraten der leichtflüchtigeren Verunreini-

gungen werden durch einen optimierten Stoffaustausch an der Schmelzbadoberfläche mittels induktiven Rührens der Schmelze gewährleistet. Die Metaldämpfe können außerhalb des Schmelzraumes in einen Kondensator sicher abgeschieden werden, ohne die Siliziumschmelze wieder zu kontaminieren.

In einer Vorabbetrachtung wurden die Möglichkeiten und Verfahrensgrenzen aller betroffenen einzelnen Verunreinigungselemente durch Bestimmung der Dampfdruckkurven ermittelt. Zudem wurden anschließend ihre Verdampfungsraten als Funktion von Temperatur und des Systemdruck auf Basis umfangreicher Literaturrecherchen berechnet. Die konzipierte und umgebaute Behandlungsanlage entsprach den technischen Anforderungen während der experimentellen Versuchsphase. Die Untersuchungsmatrix des Versuchsplanes beinhaltet die Variation der Parameter: Schmelztemperatur, Anlagendruck, Schmelzbadhöhe und Behandlungszeit.

Rohsilizium einer Ausgangsqualität 99,1 % konnte dabei auf eine reproduzierbare Reinheit von 99,94 % verbessern, bzw. die Verunreinigungsanteile um 94 % reduzieren. In der Einzelbetrachtung der Elemente zeigte lediglich das Verunreinigungselement Phosphor trotz seines hohen Dampfdruckes eine unterdurchschnittlichen Behandlungserfolg, und konnte auf nur auf minimal 8ppm gesenkt werden.

Als Nachteilig für den vorgeschlagenen Behandlungsweg zeigte sich der hohe Si-Verluste von 10 - 15 %, bzw. bis zu 25 % bei überhitzter Schmelze. Er ist für eine industrielle Ausbaufähigkeit/Anwendung kostenkritische zu sehen. Trotz der festgestellten starken Badbewegung und damit großer theoretischen Austauschfläche hat die niedrige Füllbadhöhe einen signifikanten positiven Einfluss auf das Behandlungsergebnis. Anscheinend ist für den Materialaustausch an der Phasengrenze das kleine Verhältnis von Badhöhe zu Schmelzvolumen von entscheidender Bedeutung. Beide Effekte führen zu der Aussage, dass die vakuum-destillative Behandlung als einstufige Raffinationsmethode nur bedingt geeignet erscheint, wohl aber für spezifische Elemente eine effiziente Reinigungsmethodik zur Verfügung stellt.

Den einzelnen, wie auch verknüpften Behandlungsergebnissen des Rohsiliziums ist gemeinsam, dass ein weiterer, finaler Reinigungsschritt angeschlossen werden muss um annähernd notwendige Qualitätsziele erreichen zu können. Da die vorgeschlagenen Raffinationsmethoden mit den gegebenen Untersuchungen an ihre physikalischen Grenzen stoßen, erscheint hier die Methodik der Segregation als geeignetes, ergänzendes Behandlungsmittel um die Verunreinigungen, insbesondere der Elemente Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ti und V im Siliziumprodukt senken zu können. Aus diesem Grunde wird die weitere Begleitung des bereits in der Skizze beschriebenen dritten, hoch innovativen Behandlungsschrittes empfohlen. Es nutzt die physikalischen Eigenschaften signifikant geringerer Löslichkeit von Fremdatomen im Si-Kristall gegenüber der Schmelze und wird heute z.B. durch die gerichtete Erstarrung zu poly- und monokristallinem Silizium industriell bereits routiniert angewendet. Fremdatome werden im idealen Grenzfall vor der Erstarrungsfront hergetrieben ohne in das Kristall mit eingebaut zu werden. Mangels Badbewegung z.B. durch eine ausgeschalteter Induktionsspule, und zunehmender Viskosität der erstarrenden Schmelze werden die noch verbleibenden Verunreinigungen jedoch nicht in der Restschmelze homogen verteilt, sondern konzentrieren sich exponentiell unmittelbar vor der Erstarrungsfront auf. In Folge werden real die Fremdatome in der fraktalen Front bevorzugt mechanisch eingebaut und führen zu funktionsschädlichen und irreparablen Gitterdefekten. Demgegenüber unterstützt die Rotation des vorgeschlagene-

nen, innengekühlten Kristallisationseinsatzes den Diffusionsausgleich der Fremd- atome und bewirkt in Korrelation mit dem geringen Temperaturgradienten zwischen Schmelze und Kühleinheit die Abscheidung glatter bzw. zellularer Si-Schichten. Dendritenbildung in der fraktalen Kristallisationsfront als Ursache für den Einbau von Verunreinigungsmetallen soll dadurch vermieden werden. Die Möglichkeit große Oberflächen mit steuerbarer Kühlleistung in der Kühleinheit zu nutzen, zeigt ein hohes Produktivitätspotenzial des vorgeschlagenen Verfahrens auf.

Hauptteil

Berichtsteil ACCUREC - Vakuumdestillation

1 Verunreinigungselemente in metallurgischem Silizium

Der experimentellen Phase vorausgehend, wurden mit Hilfe ausführlicher Stoffdatenbanken bzw. Simulationssoftware für alle betroffenen Verunreinigungsmetalle die temperaturabhängigen Dampfdruckkurven berechnet.

Tabelle 1: Analysen von MG-Silizium: Literatur und eigenes Probenmaterial (ppm)

Element	1	2	3	4	5	6	7	MG-Probe
Ag	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	0,499	0,010
Al	224,788	750,255	13,449	104,709	124,882	524,506	650,349	5000,000
As	0,619	0,480	0,099	0,600	0,491	0,371	0,371	0,050
B	20,015	26,943	8,083	5,773	6,928	50,036	30,022	9,600
Ba	0,601	4,000	0,059	0,401	1,702	0,108	3,399	28,000
Be	-	-	-	-	-	-	0,100	0,240
Bi	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,005
Ca	2,854	305,392	8,562	175,529	75,634	1,427	89,905	500,000
Cd	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,010
Ce	5,199	15,002	0,160	0,499	0,519	11,999	1,302	23,000
Cl	0,846	0,543	0,568	0,593	0,606	0,871	5,200	0,130
Co	1,700	7,499	0,086	0,250	0,760	2,300	0,149	7,000
Cr	3,099	14,997	0,391	1,900	6,199	6,499	4,599	4,300
Cu	12,001	28,003	1,000	3,401	4,000	10,001	3,401	73,000
Dy	-	-	-	-	-	0,318	0,093	1,100
Er	-	-	-	-	-	0,071	0,071	0,540
Eu	-	-	-	-	-	0,032	0,032	0,350
Fe	725,825	2799,896	200,845	634,351	674,123	1730,049	349,987	1900,000
Gd	-	-	-	-	-	0,431	0,118	1,200
Ge	3,799	7,999	1,199	2,199	1,401	2,600	3,301	2,100
Hf	-	0,222	-	-	-	-	0,108	0,380
Ho	-	0,088	-	-	-	0,053	0,035	0,190
K	1,197	0,111	0,404	0,445	0,320	0,153	5,805	0,250
La	2,300	8,700	0,054	0,272	0,341	3,601	0,440	11,000
Li	0,059	0,130	0,150	0,076	0,085	0,029	2,899	1,600
Lu	-	-	-	-	-	0,037	-	0,070

Mg	0,606	6,319	0,519	2,077	7,271	1,298	1,558	29,000
Mn	24,004	135,024	12,003	21,003	45,007	12,003	1,800	330,000
Mo	0,342	2,401	0,202	0,099	0,731	2,500	0,099	0,800
Na	0,270	0,270	0,139	0,434	0,131	0,188	0,892	0,440
Nb	0,198	0,781	0,036	1,499	0,069	0,830	0,056	1,600
Nd	1,900	5,500	0,082	0,221	0,272	5,202	0,370	7,800
Ni	3,401	16,006	0,460	0,780	22,008	23,007	0,661	60,000
P	29,773	35,286	49,621	29,773	25,362	45,211	29,773	33,000
Pb	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,066	0,052	0,005
Pr	0,722	2,002	0,025	0,085	0,085	1,600	0,140	2,100
Ru	-	-	-	-	-	-	-	0,001
S	0,126	0,114	0,160	0,160	0,114	0,571	1,701	3,900
Sb	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052	0,010
Sc	0,112	0,496	-	-	-	0,224	0,640	0,360
Se	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,010
Si	Hauptbestandteil							
Sm	0,241	1,001	-	-	0,075	0,278	0,086	1,500
Sn	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051	0,118	0,010
Sr	0,412	4,530	0,212	0,000	0,986	3,120	2,415	15,000
Tb	-	0,091	-	-	-	0,074	0,034	0,170
Th	0,240	0,256	0,017	0,033	0,058	1,396	0,083	1,300
Ti	44,343	160,317	5,116	30,699	27,288	225,126	10,233	230,000
Tm	-	0,024	-	-	-	0,036	0,036	0,060
U	0,144	0,347	0,008	0,025	0,042	0,822	0,059	0,470
V	2,499	9,698	0,259	0,609	31,994	49,990	0,501	28,000
W	0,242	0,910	0,085	0,026	0,059	0,249	0,137	0,300
Y	0,469	1,200	0,016	1,399	0,130	0,450	0,481	5,100
Yb	-	0,259	-	-	-	0,049	0,037	0,320
Zn	0,221	0,370	0,100	0,079	0,047	8,100	0,221	0,050
Zr	2,501	11,001	0,451	0,049	1,400	80,000	2,602	-
	99,89%	99,56%	99,97%	99,90%	99,89%	99,72%	99,88%	99,17%

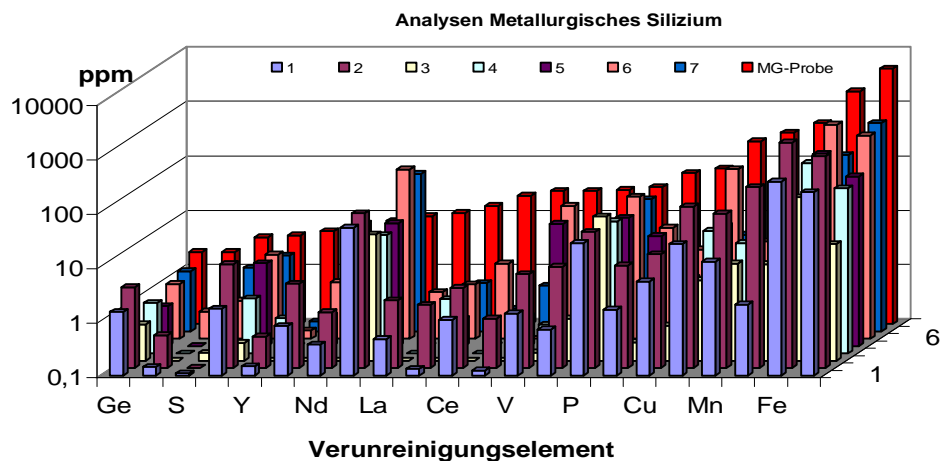


Abbildung 1: Hauptverunreinigungselemente MG-Silizium [1,2] sowie Probenmaterial

Sie dienen zur Festlegung der erforderlichen Versuchsparameter hinsichtlich Verdampfungsverhalten unter variierendem Behandlungsdrücken und Temperaturen. In Tabelle 1 sind die Hauptverunreinigungselemente von metallurgischem Silizium aus anderen Projektarbeiten aufgelistet und mit den Proben 1 - 7 gekennzeichnet.

Eine repräsentative Analyse des im Forschungsprojekt verwendeten MG-Siliziums ist mit „MG-Probe“ bezeichnet. Erkennbar ist die höhere Verunreinigung des hier verwendeten Probenmaterials mit Ausnahme der Elemente B und La, was darauf schließen lässt, dass in [1] und [2] bereits vorgereinigte MG-Si Proben verwendet wurden.

Die Referenzanalyse (GDMS Analyse aller Elemente) bescheidet dem MG-Si eine Reinheit von 99,1 %. Gemessen an einer üblichen Reinheit von 98 - 99 % für handelsübliches metallurgisches Silizium es bereits eine unerwartet hohe Reinheit mit Schwerpunktverunreinigungen von Eisen und Aluminium.

2 Verdampfungsraten der Verunreinigungsmetalle

Zur notwendigen Abschätzung welche Verunreinigungsmetalle mittels Vakuumdestillation überhaupt aus der Si-Schmelze verdampft werden können, wurden die Dampfdrücke der reinen Metalle im Rahmen einer umfassenden Literaturrecherche ermittelt, und zusätzlich als Funktionsgleichungen entsprechenden den Antoine-Konstanten programmiert. Soweit Antoine-Konstanten nicht als Literaturwert verfügbar sind, wurden diese aus den basalen Literaturdaten der Dampfdrücke berechnet. Nachfolgende Abbildung 2 stellt als Ergebnis alle relevanten Metalle, vom leicht siedenden P bis zu den höchstsiedenden Elementen B, W und Th, nach ihren Dampfdrücken in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Als Orientierungsgröße ist die Siedelinie des Siliziums hervorgehoben (Linie/Punkte rot).

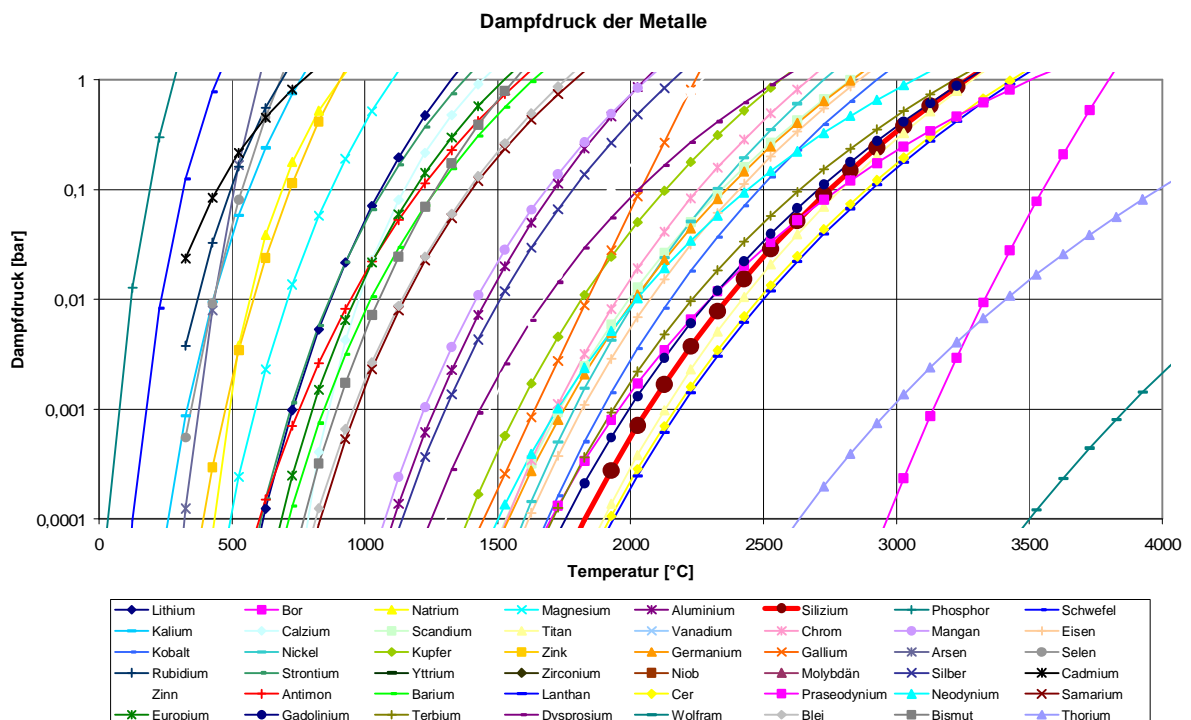


Abbildung 2: Dampfdruck relevanter Metalle

Die links der Si-Siedelinie liegenden Dampfdruckkurven kennzeichnen flüchtigere Metalle, mit höheren Dampfdrücken bei vergleichbarer Temperatur. Demgegenüber zeigen sich rechts der Si-Siedelinie liegenden Metalle mit niedrigerem Dampfdruck. Ihre destillative Entfernung geht immer mit der Verdampfung von Silizium einher, deren Menge vom Abstand zur Si-Siedelinie abhängt.

Die Solarindustrie stellt an Bor als Einzelelement mit < 1 ppm besondere Anforderungen, da für die positive Dotierung der Silizium Wafer das Bor zielgenau im ppm Bereich zudosiert wird. In der sachlichen Betrachtung lässt sich jedoch insbesondere Bor nicht vakuumdestillativ abtrennen, und zeigt damit die theoretischen Grenzen des Versuchsweges mittels gewöhnlicher Destillation auf. Die ermittelten Dampfdruckkurven beziehen sich auf das Verhalten reiner Metalle. Bei Metallgemischen entspricht der sich einstellende Dampfdruck nicht mehr dem Sättigungsdampfdruck der Einzelmetalle sondern wird entsprechend der Aktivitäten und Molaren Konzentrationen der Einzelmetalle angeglichen. Die Berechnung über ein binäres Gemisch hinaus, ist sehr aufwändig und mit den zeitlichen Möglichkeiten des Projektes nicht darstellbar. Zur Abschätzung einer möglichen Abtrennung von Verunreinigungsmetallen aus dem MG-Silizium bot sich daher die einfache Bestimmung der maximal möglichen Verdampfungsrate nach Langmuir [3] an (Abbildung 3). Die realen Verdampfungsraten werden für die Praxis als kleiner angenommen, da diese Abschätzung als Randparameter für reine Metalle einen sehr niedrigen Druck (ca. 1 Pascal) voraussetzt.

Geht man davon aus, dass aus ökonomischen Gründen bei der Reinigung des Siliziums möglichst wenig Si Verdampfungsverluste entstehen dürfen, dann sollten die Verdampfungsraten der Verunreinigungsmetalle um den Faktor 100 – 1000 über denen des reinen Si liegen. In Folge dessen sollten sich die Verunreinigungsmetalle beginnend bei As, P, Se ... bis Al, Sn und Cu durch Verdampfung aus der Si-Schmelze reduzieren lassen.

Eine ergänzende Betrachtung bietet sich nach der Berechnung von Hertz-Knudsen [4] an. Diese berücksichtigt auch die Partialdruckdifferenz zwischen dem Ofendruck und dem Dampfdruck des Verunreinigungsmetalls. Bedingung für eine Verdampfung ist hierin, dass der Dampfdruck des zu verdampfenden Metalls höher als der Umgebungsdruck ist. In Abbildung 4 sind nun nur noch die Metalle aufgeführt, die diese Bedingung bei einem Arbeitsdruck von 1 mbar und Temperaturen von 1 425 - 1 500 °C erfüllen.

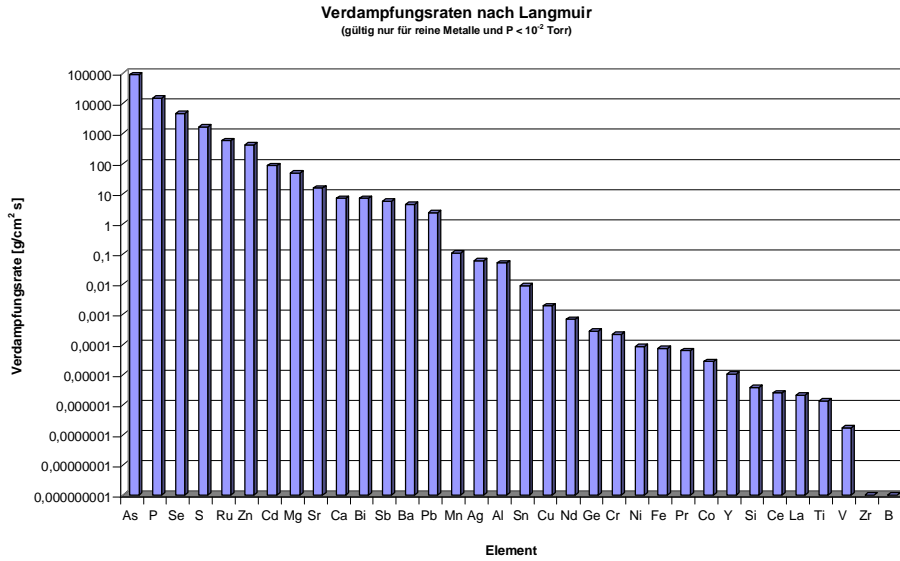


Abbildung 3: Maximale Verdampfungsraten reiner Metalle nach Langmuir

Prinzipiell führt diese Betrachtung zu vergleichbaren Resultaten wie der nach Langmuir, wobei die Elemente Al, Sn und Cu nur bei Drücken < 1 mbar merklich reduziert werden können.

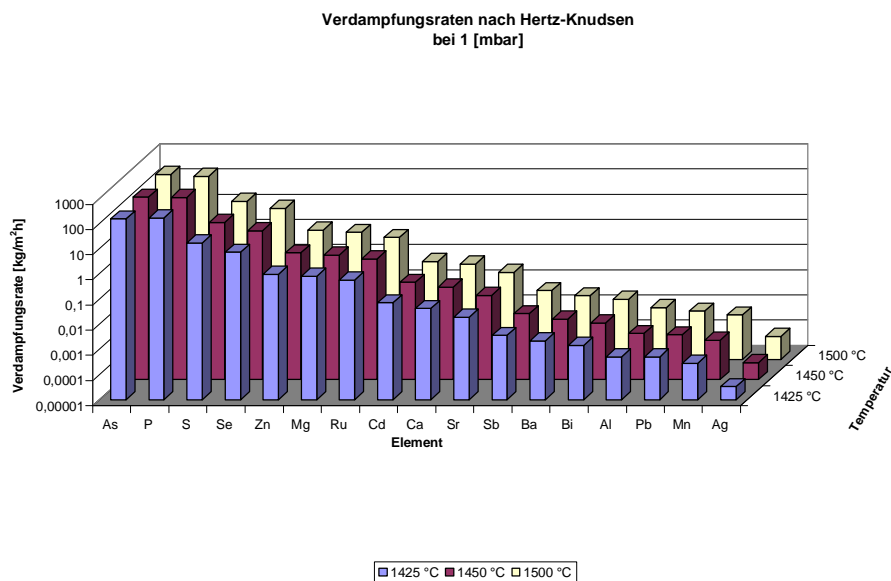


Abbildung 4: Maximale Verdampfungsraten reiner Metalle nach Hertz-Knudsen

3 Konstruktion und Auslegung der Laboranlage

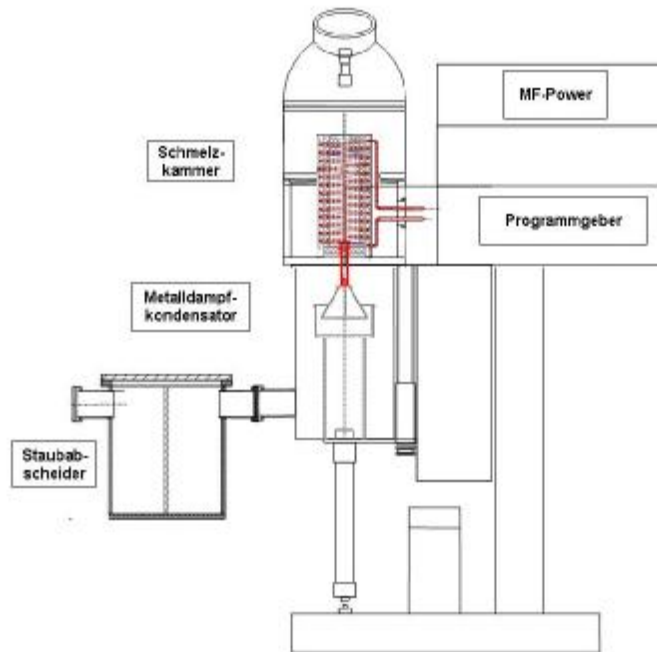


Abbildung 5: Anlagenschema Versuchsanlage

In Abbildung 5 ist das Schema der umgebauten und erweiterten Vakuum-Destillationsanlage dargestellt. Die Vakuumbehandlungsanlage ist ein in Edelstahl ausgeführter, zylindrischer Behälter, im Heißbereich doppelwandig und wassergekühlt gestaltet. Über den oberen Deckel werden Tiegel und Einsatzmaterial in die ebenfalls wassergekühlte Induktionsspule chargiert. Die verwendeten Thermoelemente verteilen sich als Pt-RhPt Element in der Charge, sowie drei Ni-CrNi Elemente zur Überwachung der Spulentemperatur. Unter dem Tiegel ist ein Dampfleitungsrohr aus Graphit zentriert, dessen oberer Flansch gleichzeitig als Tragplatte für den Graphittiegel dient.

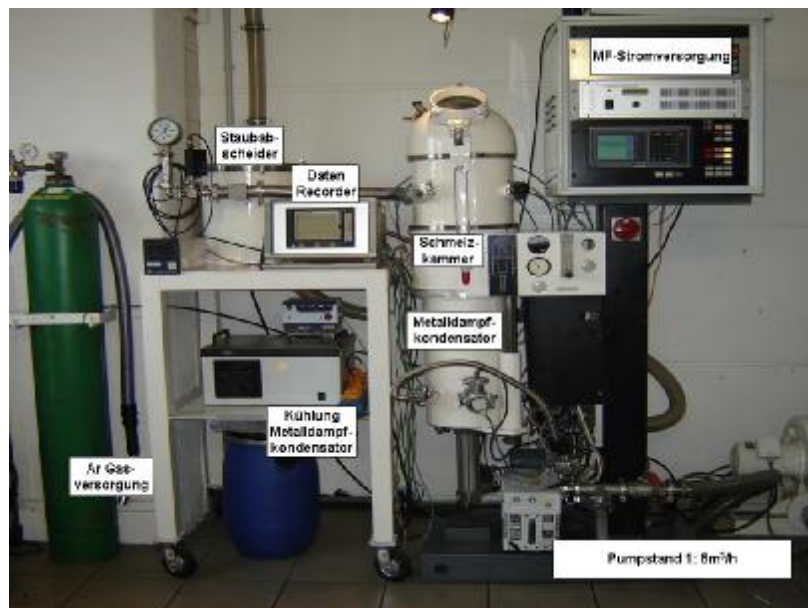


Abbildung 6: Ansicht Versuchsanlage



Abbildung 7: Metaldampfkondensator

Die austretenden Dämpfe strömen zwischen Tiegelboden und Tragplatte heiß in das Dampfrohr und weiter in die Einbauten des wassergekühlten Metaldampfkondensators. Dieser kann zur Kontrolle und Reinigung mittels Pneumatikzylindern abgesenkt werden. Diese Einbauten bestehen aus einem Expansionstrichter, in dem die eintretenden Gase adiabat-isentrop abkühlen. Ein Teil der Dämpfe kondensiert bereits innerhalb der Strömung. Der Gasstrahl trifft laminar auf die gekühlte Bodenplatte, auf der der übrige Metall Dampf mit dem bereits kondensierten Staub als Metallkondensat erstarrt.

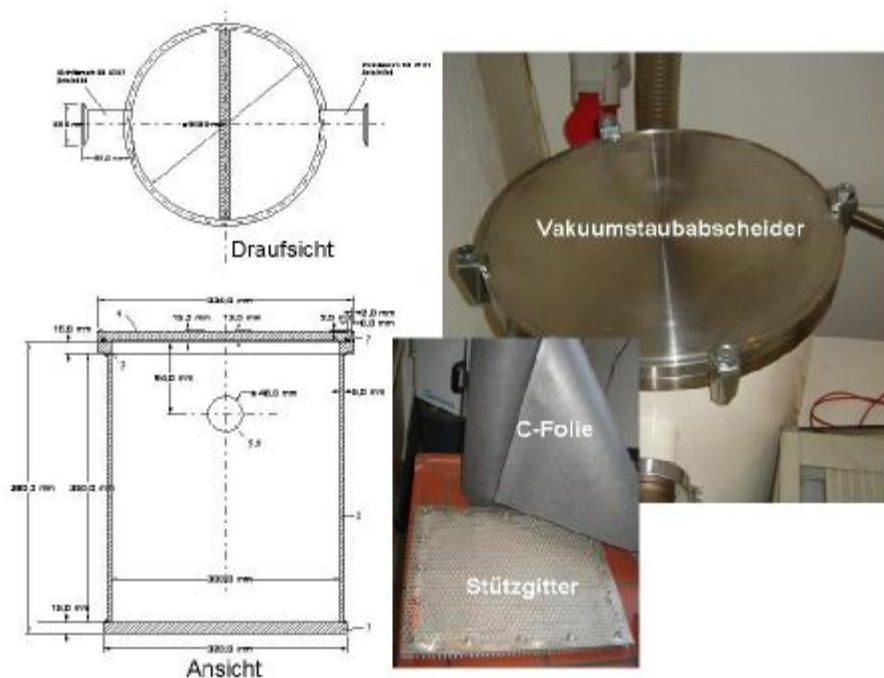


Abbildung 8: Staubabscheider

Entsprechend ihrem Gewicht und den Strömungsverhältnissen können Feinststäube den Metalldampfkondensator verlassen und die Vakuumpumpen irreversibel schädigen. Dies zu verhindern erfolgt eine Staubabscheidung durch eine auf ein Stützgitter gespannte eigens entwickelte Graphitfolie die aus Naturfaser pyrolysiert ist. In betriebsnameversuche mit Al_2O_3 -Pulver einer Korngröße 1 - 3 μm konnten eine Abscheidungsrate von 99,99 % belegen, was einen ausreichenden Schutz der Vakuumpumpen sicherstellt.

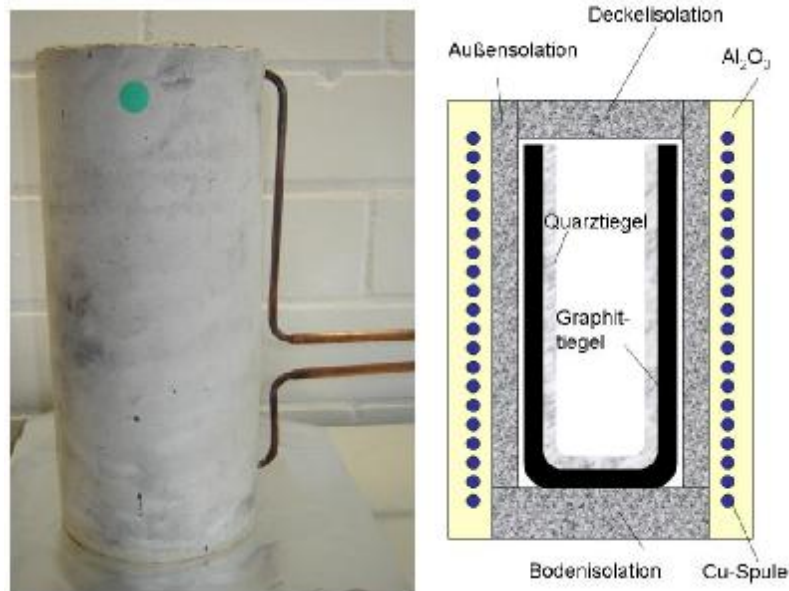
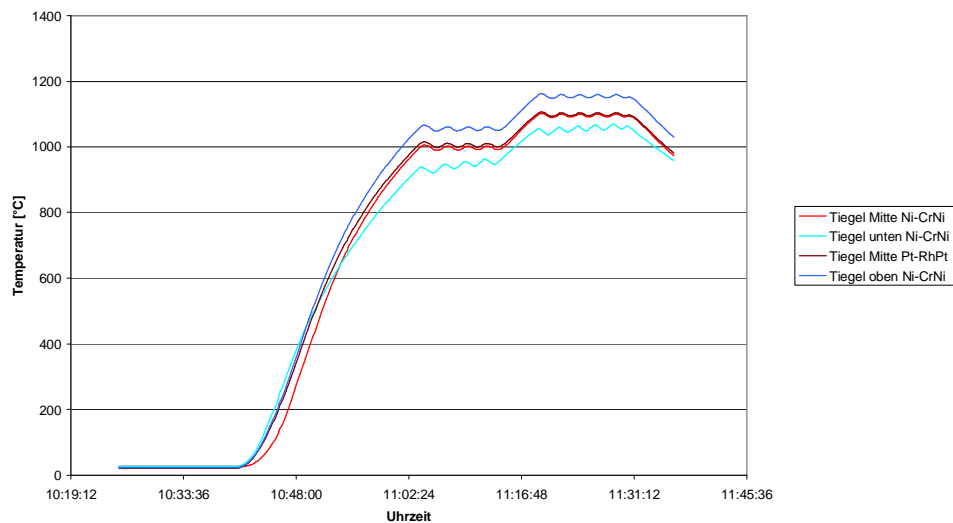


Abbildung 9: Induktionsspule I/schematischer Aufbau

Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau Heißbereich mit der zunächst verwendeten Induktionsspule (Ansicht). Das Silizium wird im Quarztiegel chargiert, den ein Suszeptor aus Graphit aufnimmt. Der Graphittiegel wird außen, oben und unten mit Kohlenstofffaser isoliert und in die wassergekühlte Induktionsspule gestellt. Die Induktionsspule ist an ihren Enden dichter gewickelt, um die Wärmeverluste an Deckel- und Boden auszugleichen und in Folge eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung zu gewährleisten. Zur Verifizierung der Temperaturgleichmäßigkeit wurden Ni-CrNi Elemente in Bohrungen des Kohlenstofftiegels oben, in der Mitte und unten angebracht. Da Kohlenstoff mit dem Schutzrohr des Thermoelementes ab 1 100 °C ein Eutektikum bildet und zerstört wird, wurden die Temperaturverteilung zwischen 1 000 und 1 100 °C kontrolliert. Das spätere Regel-Element aus Pt-RhPt wurde als Vergleichsstelle in einem Keramikrohr in der Mitte des Graphittiegels an

der Außenwand platziert, so dass die Wandtemperatur als Referenztemperatur



diente.

Abbildung 10: Temperaturgleichmäßigkeit Spule I

Die gemessenen Temperaturabweichungen von über 100 °C zwischen dem Tiegelboden und der Tiegeloberkante entsprachen nicht den gestellten Erwartungen, da nur durch eine exakte Temperaturführung auch eine reproduzierbare und gleichmäßige Destillation von Verunreinigungsmetallen realisierbar sein wird. Bedingt durch die Lieferzeiten und den vorgegebenen Versuchszeitplan wurden trotzdem erste Orientierungsversuche mit der Induktionsspule I durchgeführt. Als Prozessparameter wurde eine Behandlungsdauer von 2 Stunden bei 1 450 °C gewählt, geregelt mittels Pt-RhPt Thermoelement im Bodenbereich des Graphittiegels.



Abbildung 11: Typischer Quarz-/Graphittiegelbefund mit Spule I

Abbildung 11 zeigt links einen typischen Quarztiegel von oben betrachtet, sowie rechts den erweichten und teilweise aufgeschäumten Quarztiegel im unteren Segment, was auf eine deutliche Überhitzung im oberen Bereich schließen lässt. Die Schmelzproben ließen sich aus dem Graphittiegel nur durch aufbohren entnehmen. Aus industriellen Anwendungen ist dieses Phänomen nur bekannt für Behandlungstemperaturen über 1 550 °C, was die ungenügende Temperaturgleichmäßigkeit der Spule verifiziert. Eine adaptierte Spulenneukonstruktion sah nunmehr eine verminderte Bauhöhe und gleichmäßig konzentrierten Windungen vor.

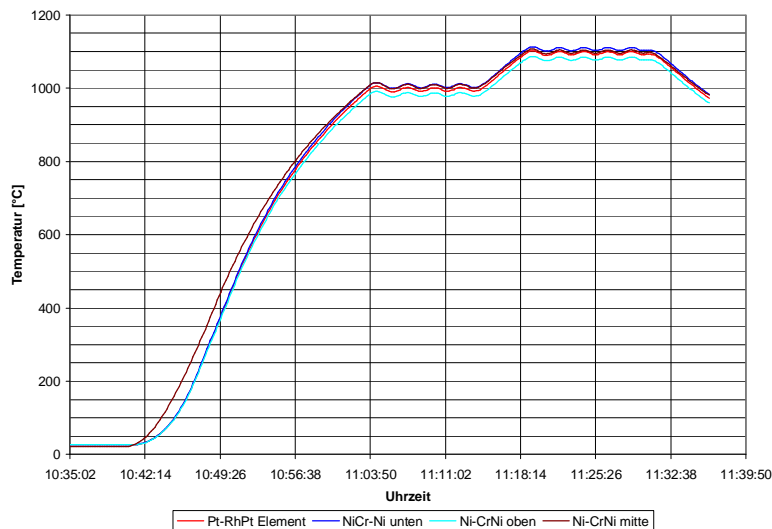


Abbildung 12: Temperatur-Zeit-Profil Spule II

Die erneut gemessenen Temperaturverläufe (Abbildung 12), mit Schwankungen, die auf die bis dahin noch nicht optimierten Regelparameter des Frequenzgenerators zurück zu führen sind, erreichten nunmehr hinreichend geringe Temperaturabweichungen von 15 - 30 °C zwischen Tiegelmittle, oberen und unteren.



Abbildung 13: Quarztiegel mit Schmelze, Versuchsserie IIA

Abbildung 13 zeigt eine bei 1 450 °C behandelte typische Si-Probe. Über der Höhe des Quarztiegels bis zum oberen Rand sind Spritzer als metallische Si-Perlen verteilt, die während des Versuches aus der Schmelze herausgeschleudert werden und nicht zurücktropfen. Diese Ergebnisse lassen auf turbulente Schmelzströmungen mit intensiver induktive Rührwirkung des elektromagnetischen Feldes schließen. Auch war die Beständigkeit des Quarztiegels ohne Erweichungsbereiche nun gegeben.

4 Versuche im Labormaßstab

Die maßgeblichen Versuchsparameter ließen die folgenden Einflüsse erwarten:

4.1 Einfluss der Behandlungstemperatur

Wie aus der Bestimmung der maximal möglich Verdampfungsraten nach Hertz-Knudsen, erhöht sich der Dampfdruck der Elemente mit zunehmender Behandlungstemperatur. Allerdings wird eine immer weitere Erhöhung der Temperatur zum einen durch die verwendeten Quarztiegel nach oben begrenzt, zum anderen wird der Verlustanteil an verdampftem Silizium zunehmen.

4.2 Einfluss des Behandlungsdruckes

Hier gilt, dass die Menge verdampfter Verunreinigungsmetalle mit sinkendem Druck zunehmen wird. Bei Anwesenheit mehrerer flüchtiger Komponenten muss für jedes Metall sein spezifischer Druck unterschritten werden, der von der Anzahl der Komponenten, ihrem zeitlich veränderten Mischungsverhältnis und den Metallen selber abhängt.

4.3 Einfluss der Behandlungsdauer

Mit verlängerter Behandlungsdauer steigt die Masse verdampften Metalls, wobei die Verdampfungsrate mit der Konzentration exponentiell abnimmt.

4.4 Einfluss der Schmelzbathöhe

Eine zunehmende Schmelzbathöhe wird die Raffinationseffizienz durch das sinkende Verhältnis von Schmelzoberfläche zu Schmelzvolumen senken.

Vor und nach jedem Versuch wurden Graphitsuszeptor, Quarztiegel und eingesetztes Silizium verwogen. Mittels Lecktest wurde für jeden einzelnen Versuch eine Leckrate von $< 1 \times 10^{-2}$ mbar/l/s gewährleistet. Der Programmablauf erfolgte vollautomatisch mittels visualisierter SPS-Steuerung.

Als Referenzbedingung für die Versuchsreihen wurden folgende Versuchsparameter festgelegt:

- Behandlungstemperatur 1 450 °C
- Behandlungsdruck 2 mbar

- Behandlungsdauer 2 h
- Schmelzbadhöhe 1 cm (entsprechend 15 g Silizium)

Abbildung 14 gibt die Druck- und Temperaturverläufe des Referenzversuches wieder. Nach Evakuierung des Induktionsofens auf ca. 0.5 mbar wird der Schmelzriegel mittels Induktionsheizung innerhalb von 45 Minuten auf 1 450 °C erwärmt. Zu Beginn der Beheizung steigt der Druck an und erreicht mit der maximalen Versuchstemperatur auch sein Maximum von ca. 4 - 5 mbar. Anschließend sinkt er innerhalb der zweistündigen Raffinationsphase wieder auf 2 mbar ab.

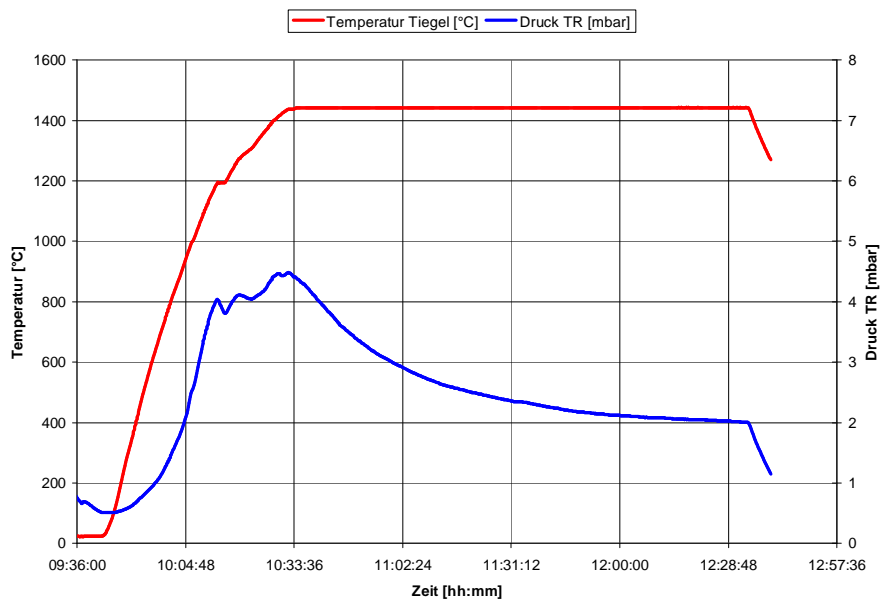


Abbildung 14: Versuchsablauf Referenzversuch

4.4.1 Untersuchung des Einflusses der Prozesstemperatur

Vergleichend zum Referenzversuch wurde das Ausgangsmaterial zunächst die Behandlungstemperatur auf 1 500 °C erhöht. Proben der Versuchserien wurden mittels GDMS auf nachweisbare Verunreinigungsmetalle in einem akkreditierten Labor der Solarindustrie untersucht.

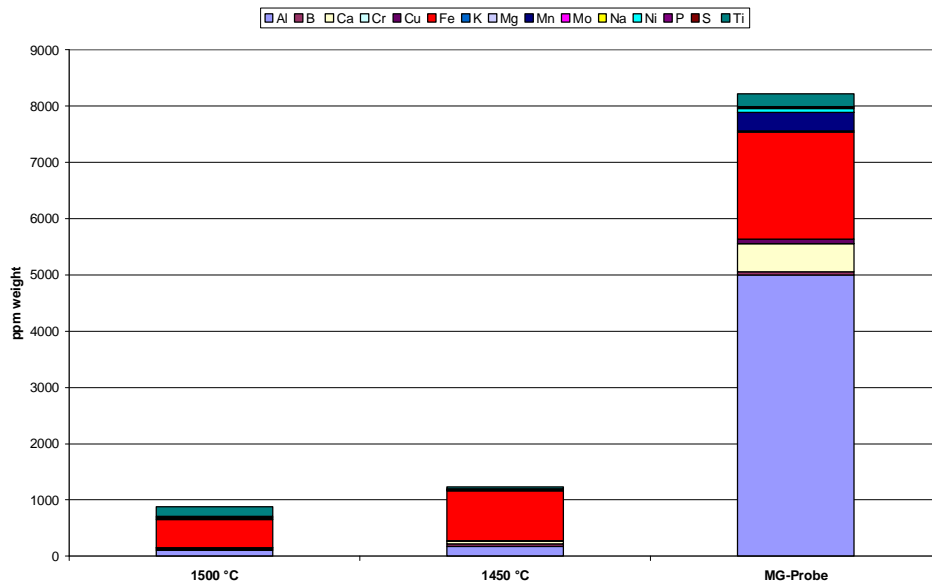


Abbildung 15: Verunreinigungen als Funktion der Behandlungstemperatur

Abbildung 15 zeigt erwartungsgemäß, dass Aluminium von 5 000 ppm auf 170 ppm bei 1 450°C und auf 110 ppm bei 1 500 °C reduziert werden kann. Der Eisenanteil nimmt ebenfalls von 1 900 ppm auf 890 ppm bzw. 500 ppm bei 1 500 °C ab. Mangan kann von ursprünglich 330 ppm auf 10 bzw. 6,2 ppm reduziert werden.

4.4.2 Untersuchung des Einflusses des Prozessdrucks

Die anschließenden Versuchsreihen behandelten die Proben bei 1 450 °C über 4 h bei variierenden Drücken. Die Druckregelung erfolgte durch zuschalten eines zweiten Pumpstandes mit erhöhtem Saugvermögen unter Verwendung einer Rootspumpe.

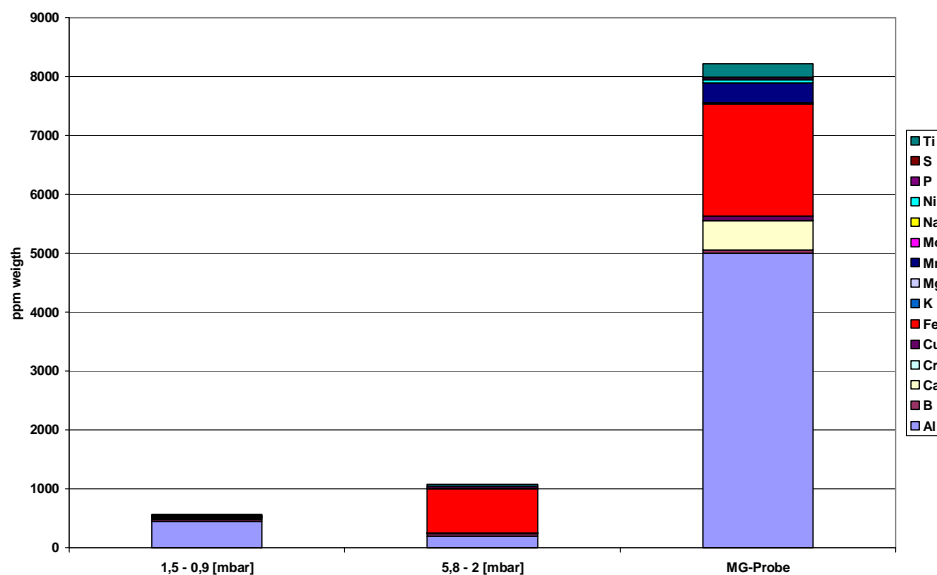


Abbildung 16: Verunreinigungen als Funktion des Behandlungsdruckes

In dieser Auswertung ist auffällig, dass eine Reduktion des Eisengehaltes von den ursprünglichen 1 900 ppm auf 13 ppm erzielt werden kann. Hingegen lässt Al erkennen, dass sein Gehalt bei tiefem Druck wieder zunimmt. Dies lässt sich nicht stringent durch physikalische Zusammenhänge erklären und wird mit großer Wahrscheinlichkeit auf Segregationseffekte an den Stellen der analysierten Proben zurück führen sein.

4.4.3 Untersuchung des Einflusses der Prozessdauer

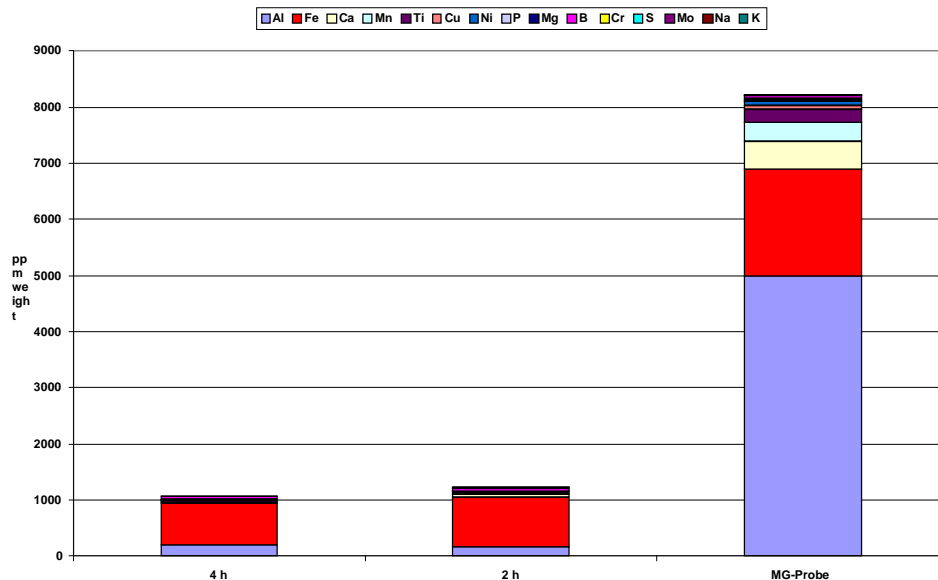


Abbildung 17: Verunreinigungen als Funktion der Behandlungsdauer

Mit Verdoppelung der Behandlungsdauer ergaben sich nur leicht verbesserte Ergebnisse, die jedoch nicht signifikant sind. Dies kann mit den gegebenen, geringen Konzentrationen der Verunreinigungselemente auf die exponentielle Abnahme der Verdampfungsrate (bezogen auf die Konzentration) erklärt werden.

4.4.4 Untersuchung des Einflusses der Schmelzbadhöhe

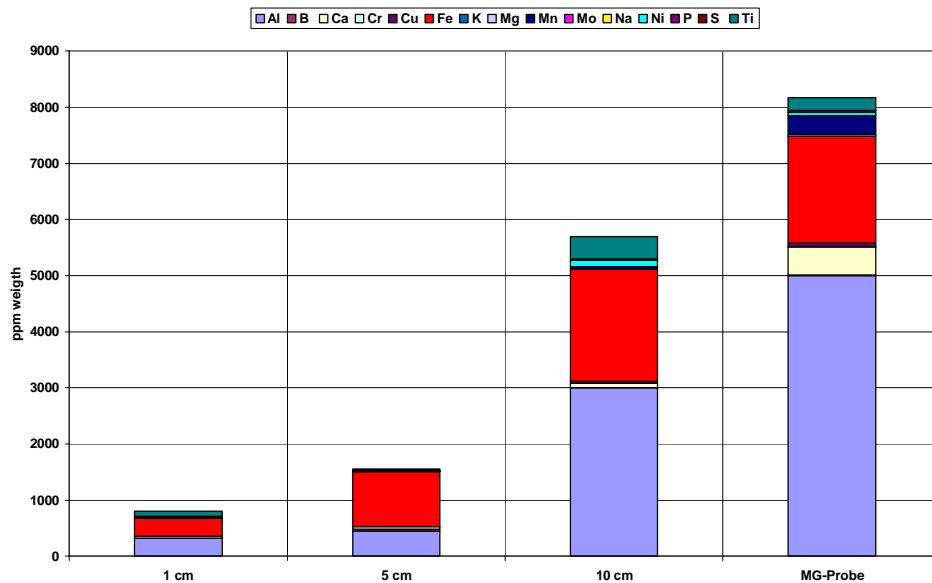


Abbildung 18: Verunreinigungen als Funktion der Schmelzbathhöhe

Die Versuche zur Einflussbestimmung der Schmelzbathhöhe wurden jeweils bei 1450 °C und einem Druck von 2 - 5 mbar sowie 4 Stunden Behandlungsdauer durchgeführt. Schmelzproben mit 10 cm (230 g Si) Bathhöhe zeigen im Vergleich zu dem Ursprungsmaterial nur geringe Reinigungseffekte. Dieses Verhalten ist auf die – gemessen am Badvolumen – geringe freie Badoberfläche zurückzuführen, denn nur an der Oberfläche können verdampfende Atome die Schmelze verlassen. Auch der Einfluss der geodätischen Druckdifferenz dürfte hier bereits eine Rolle spielen. Demnach wurden die besten Ergebnisse bei der kleinsten untersuchten Bathhöhe erzielt. Im Vergleich hierzu war nur das Ergebnis bei 5 cm (15 g Si) Bathhöhe und tiefem Druck noch besser, da bei dieser Probe das Eisen auf 13 ppm reduziert werden konnte. Wie bereits oben erwähnt ist dieser Wert aber mit gewisser Vorsicht zu betrachten, da es im Falle von Segregationseffekten auch partiell zu Unterschieden innerhalb einer kleinen Probe kommen kann.

5 Betrachtung der Einzelemente

Im Folgenden wurden die einzelnen Elemente hinsichtlich der erzielten Versuchsergebnisse detailliert ausgewertet. Die Reihenfolge der betrachteten Elemente orientiert sich hierbei an der zuvor bestimmten theoretischen Verdampfungsrate. Abbildung 19 zeigt diese Auswertung am Beispiel des Phosphor, welches entsprechend den Anforderungen an Solar-Grade Silizium als späteres Dotierelement bei < 1 ppm liegen sollte.

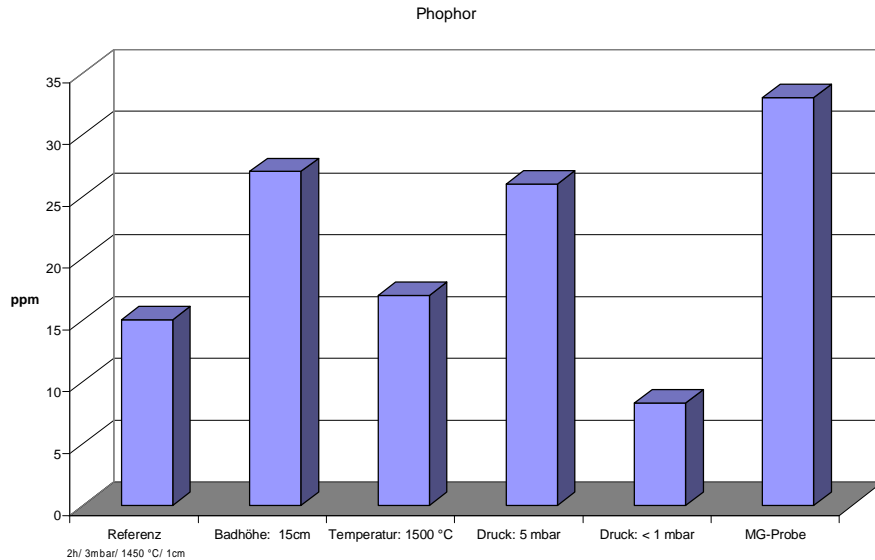


Abbildung 19: Einzelauswertung Phosphor

Phosphor ist mit ca. 33 ppm im Ausgangsmaterial enthalten und sollte sich nach der Eingangsbetrachtung der erzielbaren Verdampfungsraten gut entfernen lassen. Ein Vergleich der erzielbaren Reinigung zeigt, dass bei hoher Badhöhe eine nur geringfügige Reinigung erfolgt. Mit höherer Temperatur, längerer Dauer und niedrigerem Druck verbessert sich das Resultat auf 8 ppm. Eine weiterführende Optimierung des Parameters auf die geforderte Spezifikation < 1 ppm erscheint möglich.

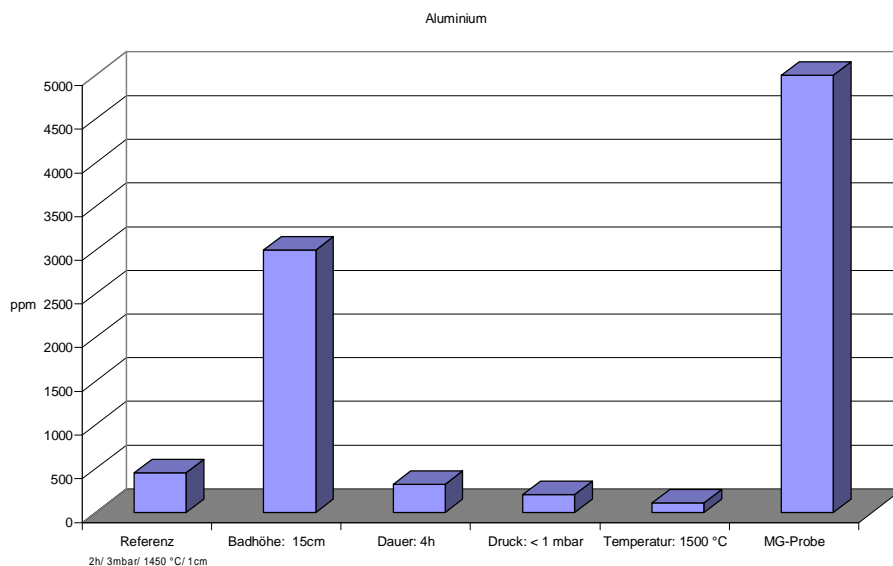


Abbildung 20: Einzelauswertung Aluminium

Aluminium ist mit 5 000 ppm im Ausgangsmaterial das Element mit dem höchsten Verunreinigungsanteil und sollte entsprechend der erzielbaren Verdampfungsraten entfernbar sein. Der Ergebnisvergleich zeigt, dass auch bereits bei größeren Badhöhen eine erhebliche Reduzierung möglich ist. Mit abnehmender Badhöhe, länge-

rer Dauer, niedrigerem Druck und höherer Temperatur verbessert sich der Minimalgehalt auf 110 ppm.

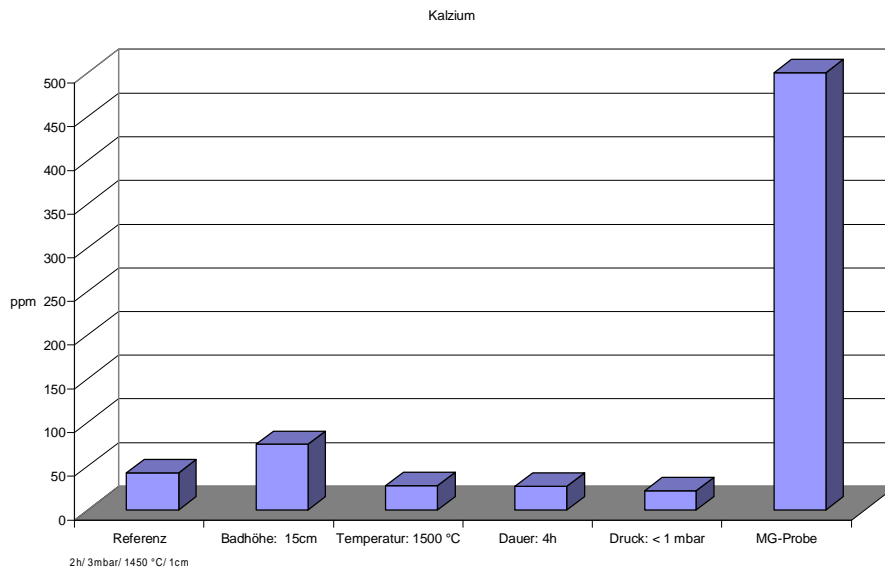


Abbildung 21: Einzelauswertung Kalzium

Ein vergleichbares Bild liefert die Auswertungen für weitere Elemente, wie in Abbildung 21 für Kalzium beispielhaft gezeigt. Aus Grafik 3 und 4 lässt sich ableiten, dass Ca über eine um den Faktor 70 höhere Verdampfungsrate als Al verfügt. Dies spiegelt sich auch in den Versuchsergebnissen wieder. Während sich der Al-Gehalt z.B. bei höherem Badspiegel nur halbiert, kann Ca bereits auf 1/10 reduziert werden.

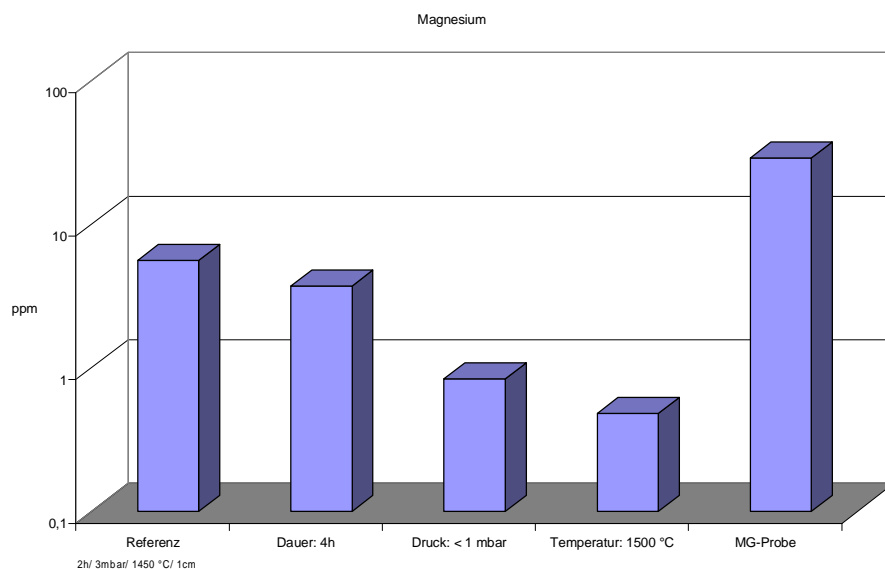


Abbildung 22: Einzelauswertung Magnesium

Beispielhaft für ein Metall mit sehr hohen, theoretischen Verdampfungsraten, ist mit Magnesium in Abbildung 22 dargestellt. Hier ergeben sich in logarithmischer Dar-

stellung sowohl bei 4 h unter tiefem Druck bei 1 450 °C als auch bei 1 500 °C mit 2 h bereits Zielwerte < 1 ppm.

Nach Al ist Fe mit ca. 2 000 ppm das zweithäufigste Verunreinigungselement. Die theoretische Verdampfungsrate ist zwar immer noch um den Faktor 14 größer als die des Siliziums, jedoch ist zu erwarten, dass bei Abnahme des Fe-Gehaltes auch signifikante Anteile von Si verdampfen. Der Reinigungseffekt ist hier mit dem Trend anderer Metalle vergleichbar und konnte den Massenanteil um nahezu 90 % verringern. Hingegen ist die Aussage für das Behandlungsergebnis bei tiefem Druck mit ca. 13 ppm wie auch bei Aluminium vor dem Hintergrund schwieriger Probennahme bei Konzentrationsunterschieden durch Segregation im Schmelzblock zu sehen.

Als Beispiele für Elemente, welche eigentlich auf Grund ihrer im Vergleich zum Si niedrigeren Verdampfungsraten stabil in der Schmelze bleiben sollten sind in der folgenden Grafik Zirkonium und Bor ausgewertet. Zirkonium hat eine um den Faktor 39.000 geringere Verdampfungsrate als Silizium, Bor eine sogar um den Faktor 3×10^{15} niedrigere Verdampfungsneigung.

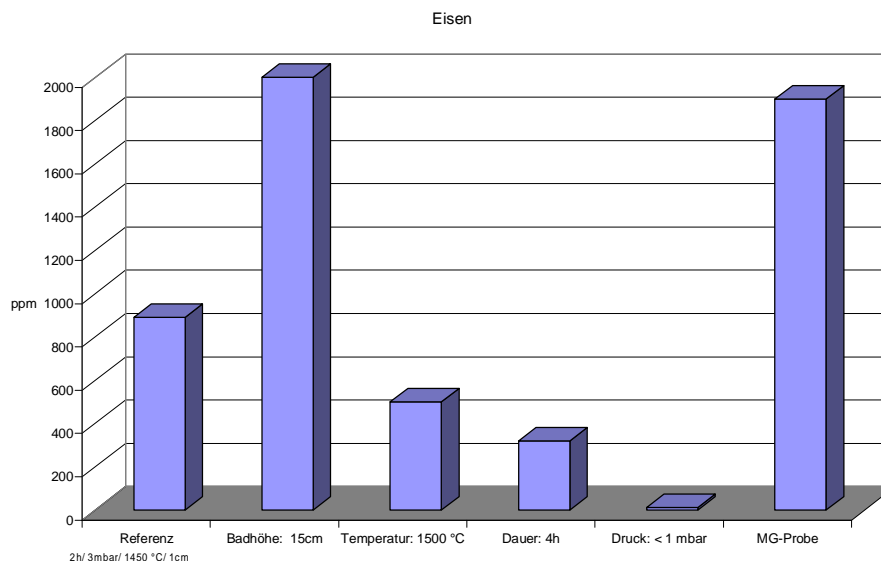


Abbildung 23: Einzelauswertung Eisen

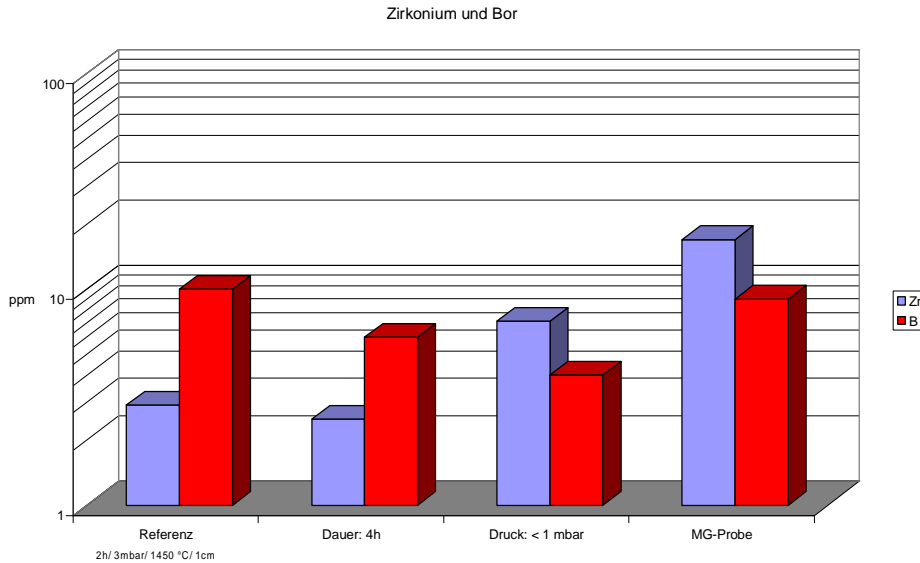


Abbildung 24: Einzelauswertung Zirkonium und Bor

Abweichend gegenüber der theoretischen Überlegung ergibt sich selbst für Zr eine Reduktion von 17 auf 2.5 ppm, was auf Grund des kleinen Dampfdruckes von Zr bei 1 450°C mit 6.9E-9 mbar nicht zu erwarten wäre. Auch der Bor-Anteil kann wider erwarten tendenziell von 9 auf 4 ppm reduziert werden. Auch hier ist als wahrscheinliche Ursache Segregation im Bereich der Probennahme anzunehmen.

6 Silizium-Verdampfungsverluste

Bei allen Versuchen kommt es aus zwei verschiedenen Ursachen auch zu einem Verlust von metallischem Silizium. Zum einen verdampft bereits metallisches Silizium auf Grund seines natürlichen Dampfdruckes. Zum anderen reagiert Si bei tiefen Drücken mit Quarz unter Bildung von Siliziummonoxid, welches sich als gelb - braunes Kondensat an den kalten Stellen der Isolation abgelagert. Dies stellt nach [5] den hauptsächlichen Anteil dar, und konnte tendenziell durch das Auswiegen des SiO₂-Tiegels nach den Versuchen verifiziert werden. Die nachfolgende Abbildung 25 zeigt exemplarisch SiO Kondensate auf dem oberen Isolationsdeckel. Wie aus der Abbildung 26 zu entnehmen ist sind diese Verluste bei 1 450°C und 2 h mit 1.3 % geringfügig, sie nehmen jedoch insbesondere bei der hohen Temperatur von 1 500 °C signifikant zu.



Abbildung 25: Si-basierte Kondensate in der Deckelisololation

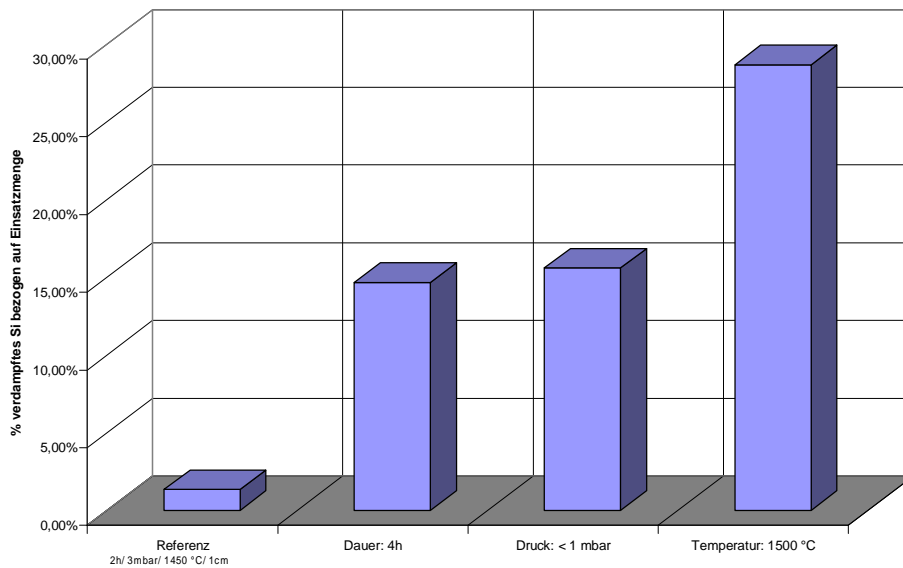


Abbildung 26: Si Verdampfungsverluste

Berichtsteil IME - Spülgasbehandlung

7 Thermochemische Rechnungen zur Spülgasbehandlung

Zur Auswahl der Gase und zur Ermittlung der optimalen Prozessparameter, mit welchen das metallurgische Silizium behandelt werden soll, werden thermochemische Berechnungen mittels des Computerprogramms FactSage durchgeführt. Die Gasbehandlung wird als geschlossenes System berechnet. Die Gasphase besteht aus Ofenatmosphäre und Spülgas, welches nach und nach zugegeben wird und steht mit der Schmelze im Gleichgewicht. Eine Berechnung als offenes System bei der die Gasphase in mehreren Schritten zugegeben und wieder entfernt wird scheidet aus, da die Gasphase während der realen Versuche nicht ausgetauscht wird. Der Druck der Ofenatmosphäre steigt durch zuströmendes Spülgas an. Das Spülgas und das Argon der Ofenatmosphäre verbleiben im Ofen und werden nicht entfernt und erneuert. Abbildung 27 zeigt den Unterschied zwischen den Berechnungen mit FactSage und der Realität.

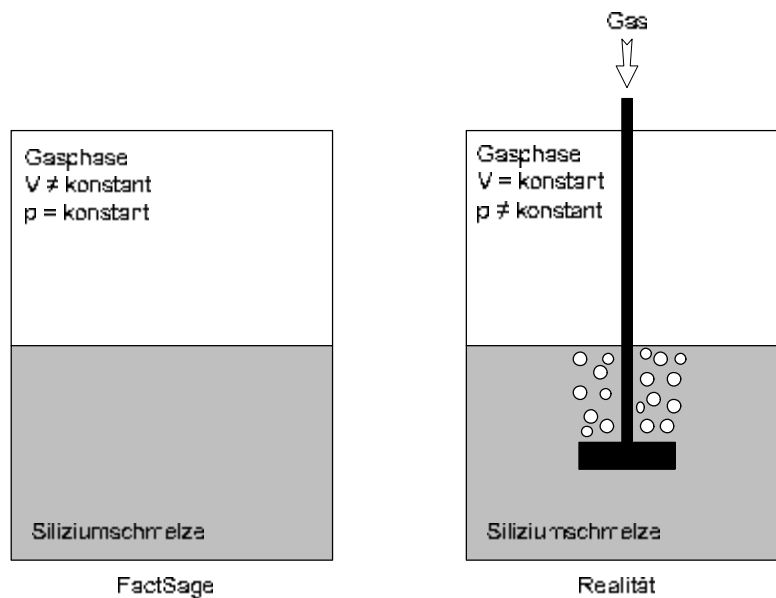


Abbildung 27: Unterschied FactSage – Realität

In der Realität wird durch das Spülgas, welches durch die Schmelze strömt, der Druck im fixen Ofenvolumen erhöht. Die Gasphase besteht zu Beginn des Versuches aus Argon und reichert sich während der Begasung mit den Spülgasen an. In der FactSage Berechnung wird die Gasphase aus der Argonofenatmosphäre und der in Schritten zugeführten Spülgasmenge gebildet, wobei der Druck gleich bleibt und das Volumen variabel ist.

7.1 Berechnung der optimalen Parameter

Zunächst werden Berechnungen durchgeführt, um den Arbeitsbereich für die Parameter Temperatur und Druck zu ermitteln. Zunächst wird versucht, die optimale Prozess Temperatur zu berechnen. Dazu wird eine Siliziumlegierung mit je einem Prozent Aluminium, Calcium und Eisen sowie mit 0,5 % Mangan bzw. Titan und je

100 ppm Bor und Phosphor vorlegt und das Gleichgewicht mit einer Gasphase aus ca. 35 Litern bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Die Gasphase setzt sich aus 95 % Argon (59 g Ar) und 5 % Sauerstoff (2,5 g O₂) zusammen. Der Druck des Systems beträgt 1 bar. Abbildung 28 zeigt das Ergebnis dieser Berechnung. Der erste Wert (MG-Si) gibt den Ausgangsgehalt der Verunreinigungen im metallurgischen Silizium an.

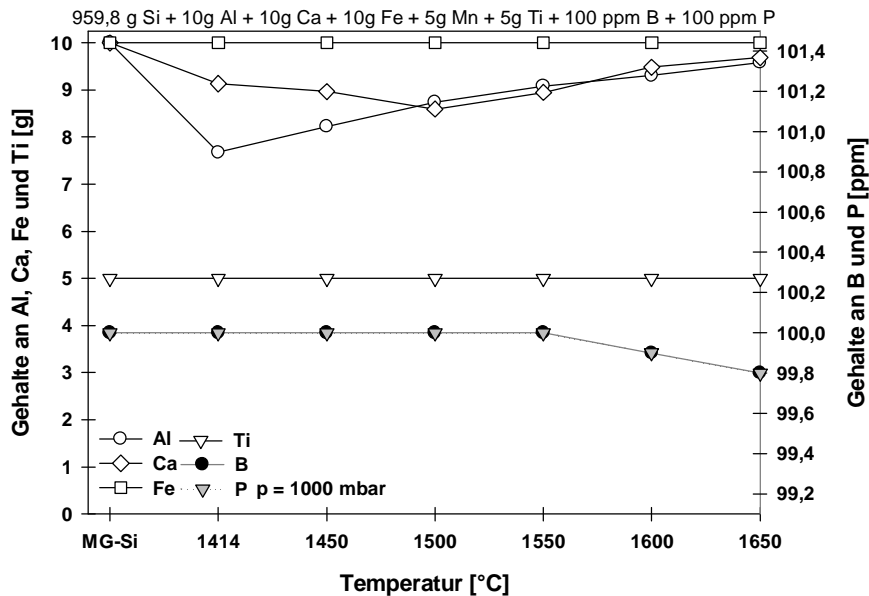


Abbildung 28: FactSage Berechnung zur Temperatúrauswahl

Es lässt sich ersehen, dass geringere Temperaturen die Entfernung von Aluminium fördern. Die Entfernung von Calcium erfährt bei 1 500 °C ein Maximum und sinkt leicht bei höheren und niedrigeren Temperaturen. Hohe Temperaturen begünstigen die Verflüchtigung von Bor und Phosphor. Die Gehalte von Eisen und Titan zeigen weder Einfluss auf die simulierte Spülgasbehandlung als solche, sowie auf eine Änderung der Temperatur. In Anbetracht der Tatsache, dass das Hauptaugenmerk bei der Spülgasraffination auf den Elementen B und P liegt und die Verteilungskoeffizienten von Al sowie Ca mit $2,8 \times 10^{-2}$, respektive $1,6 \times 10^{-3}$ relativ niedrig sind und sich diese Elemente somit leicht mittels einer Kristallisation entfernen lassen, sollte eine Spülgasbehandlung bei möglichst hohen Temperaturen durchgeführt werden. Dem entgegen sprechen jedoch der höhere Energieverbrauch bei der Überhitzung sowie die verringerten Standzeiten von z.B. Tiegeln, Feuerfestzustellungen oder Lanzen bei solch hohen Temperaturen.

Die Berechnungen zum Abschätzen des Druckbereichs werden bei einer konstanten Temperatur von 1 500 °C durchgeführt. Es wird die gleiche Legierung wie bei der Berechnung der Temperaturabhängigkeit verwendet. Der Druck wird im Bereich von 0,7 bis 1,1 bar variiert.

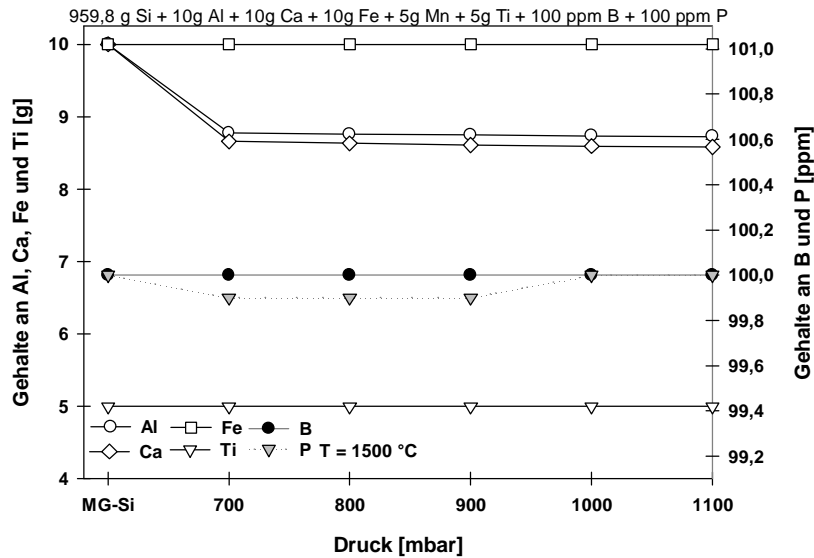


Abbildung 29: FactSage Berechnung zur Druckauswahl

Aus Abbildung 29 lässt sich erkennen, dass ein Absenken des Drucks nur einen sehr geringen Effekt auf die Restgehalte der Verunreinigungen hat. Eisen und Titan zeigen erneut keine Konzentrationsveränderung durch die Spülgasbehandlung auf. Auch scheint der Druck keinen Einfluss auf die Entfernung von Bor zu haben. Die Entfernung der Elemente Aluminium und Calcium wird durch einen erhöhten Druck minimal begünstigt. Dieses Verhalten ist genau entgegengesetzt zu einer Temperaturerhöhung, jedoch ist der Einfluss des Druckes wesentlich geringer als der der Temperatur. Der Abbau von Phosphor wird durch einen geringeren Druck gefördert. Jedoch ist zu beachten, dass durch das Absenken des Ofendrucks die Druckverhältnisse bei der Blasenbildung ebenfalls beeinflusst werden. Gemäß Gleichung entstehen bei gleichem Vordruck und Metallstand Blasen mit einem geringeren Innendruck. Es entstehen daher kleinere Blasen. Da der Gasstrom jedoch konstant bleibt, müssen mehr Blasen in gleicher Zeit gebildet werden. Es kommt zu einem Anstieg der Blasenbildungsfrequenz und zu einem Anstieg der Verspritzungen, da die Blasen förmlich aus der Schmelze herausgezogen werden. Für die späteren Versuche wird ein Druck von 800 mbar vorgeschlagen. Dieser Druck erscheint niedrig genug, um eine Phosphorentfernung zu fördern, aber hoch genug damit es nicht oder nur begrenzt zur beschriebenen Erhöhung der Blasenbildungsfrequenz kommt. Zudem sollen die Effekte der Spülgasbehandlung nicht durch eine etwaige Verdampfungen durch den gesenkten Druck überlagert werden. Da der Ofen kein Ventil besitzt, welches sich bei einem definierten Druck öffnet um einen gleichbleibenden Druck zu gewährleisten, wird der Druck während der Begasung durch das zugegebene Spülgas und etwaige sich bildende gasförmigen Reaktionsprodukte steigen. Aus diesem Grund werden ebenfalls 800 mbar vorgeschlagen, damit bei einem Anstieg des Druckes der Ofendruck nicht in den Bereich des Überdrucks ansteigt. Als Parameter für die späteren Versuche sind demnach 1 500 °C und 800 mbar ermittelt worden.

7.2 Simulation der Spülgasbehandlung

Als Grundlage für die Berechnung der Gasbehandlung wird die Analyse des Ausgangsmaterials herangezogen. Die ungefähre Zusammensetzung des metallurgischen Siliziums ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Für die Berechnungen mit FactSage verwendete Legierung

Si [%]	Al [%]	Ca [%]	Fe [%]	Mn [ppm]	Ti [ppm]	P [ppm]	B [ppm]
98,845	0,683	0,134	0,240	140,3	551,7	29,3	23

Es wird von 1 250 g der Legierung ausgegangen. Diese Menge soll auch in etwa bei den späteren Versuchen chargiert werden. Generell wird versucht, die Rahmenbedingungen für die thermochemischen Berechnungen so gut wie möglich an die späteren Versuche anzupassen. Es werden vier Gase betrachtet: Argon, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor. Da eine Vielzahl anderer Autoren angefeuchtetes Spülgas empfehlen wird ebenfalls die Zugabe gasförmigen Wassers betrachtet. Bei einer Temperatur von 1 500°C wird die schrittweise Zugabe der oben genannten Gase simuliert. Als Ofenatmosphäre wird von einem Volumen von 0,5 m³ bei einem Druck von 0,8 bar Argon ausgegangen. Die Berechnung für eine Behandlung mit Argonspülgas zeigt, dass es zu keiner chemischen Reaktion zwischen Gas und Schmelze kommt. Die Änderung der Verunreinigungsgehalte in Abhängigkeit der zugegebenen Sauerstoffmenge ist in Abbildung 30 dargestellt.

Betrachtet man das Verhalten der Verunreinigung bei der Zugabe von Sauerstoff, kommt es zunächst nur zu einer Siliziumentfernung durch SiO-Gas Entwicklung. Erst nach der Zugabe von 0,1 mol Sauerstoff setzt der Abbau des Aluminiumgehalts ein. Das Aluminium wird zunächst zu Al₂O₃ verschlackt bis es zu einer Mitverschlackung von Calcium kommt. Calcium, Aluminium und Silizium reagieren mit dem Sauerstoff zu einer festen CaAl₂Si₂O₈-Phase (Mullit). Die Bildung dieser Phase setzt sich fort bis der Calciumgehalt nahezu null ist. Aluminium wird in dieser Phase (0,15 - 0,5 mol O₂) hauptsächlich in CaAl₂Si₂O₈ und kleinere Mengen Al₂O₃ umgesetzt.

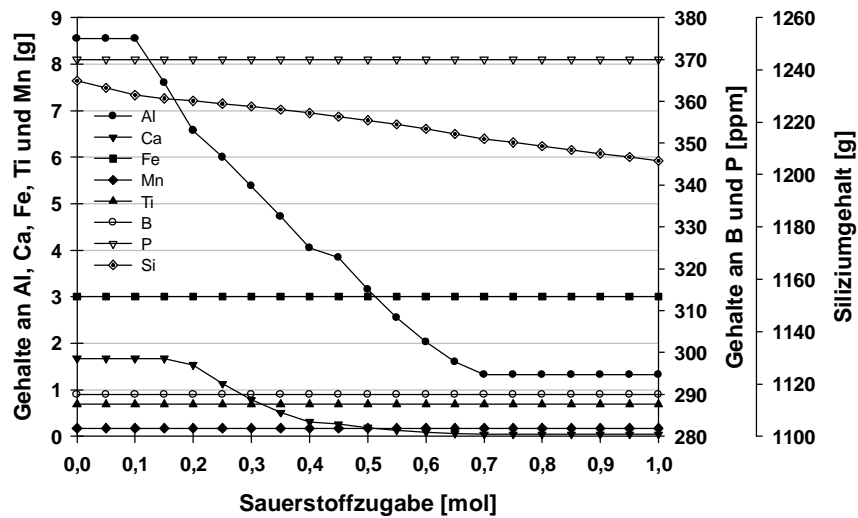


Abbildung 30: FactSage Berechnung zur Simulation der Begasung mit Sauerstoff

Nach dem Abbau des Calciums stoppt die Aluminiumverschlackung als Al_2O_3 , restliches Aluminium reagiert mit Silizium und Sauerstoff zu einer festen $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ -Phase (Anorthit). Die Aluminiumverschlackung stoppt bei einem Aluminiumgehalt von 1,3 g vermutlich durch die sinkende Aktivität, bedingt durch die sinkende Aluminiumkonzentration in der Legierung. Der weiterhin zugegebene Sauerstoff reagiert mit Silizium zu SiO_2 . Andere Bestandteile der Legierung wie Eisen, Mangan, Titan, Bor oder Phosphor zeigen keinen Einfluss auf die Begasung mit Sauerstoff.

Die Spülgasbehandlung wird nun für eine Begasung mit Chlor durchgeführt. Abgesehen vom Spülgas werden die gleichen Parameter wie in der vorangegangenen Berechnung für Sauerstoff verwendet. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung 31 abgebildet. Wie auch schon bei der simulierten Begasung mit Sauerstoff zeigen Aluminium und Calcium die stärkste Reaktion auf die Gaszugabe. Calcium setzt sich schnell und nahezu komplett mit dem zugegebenen Chlor zu CaCl_2 um. Aluminium reagiert ebenfalls mit dem Chlorgas zu AlCl_3 und minimalen Mengen an AlCl und AlCl_2 . Während der Begasung kommt es ebenfalls zu einem starken Abbau des Siliziumgehalts, das Silizium setzt sich zu SiCl_2 um. Alle Chloride entstehen bei der Prozesstemperatur gasförmig und können so die Schmelze verlassen. Die Zugabe von Chlor als Spülgas führt zu einer sehr leichten Verflüchtigung des Bors. Nach der Zugabe von einem Mol Chlorgas hat sich der Borgehalt von 290 auf 288 ppm verringert, das Bor wird als flüchtiges BCl_2 abgeführt. Die Gehalte an Eisen, Mangan, Titan und Phosphor bleiben während der Behandlung konstant.

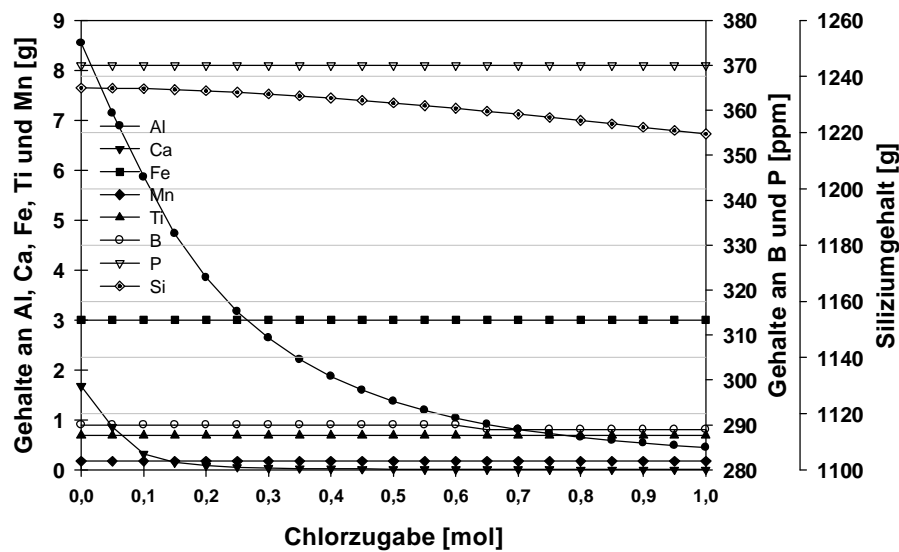


Abbildung 31: FactSage Berechnung zur Simulation der Begasung mit Chlor

Eine Begasung mit Wasserstoff wird ebenfalls berechnet. Auf die Darstellung der Ergebnisse wird hier jedoch verzichtet. Es kommt zu keinen Konzentrationsänderungen der Legierungsbestandteile. Dies liegt darin begründet, dass die verwendete thermoschemische Datenbank für hochreines Silizium keine Daten über das Element Wasserstoff und mögliche Reaktionen und Verbindungen enthält. Eine Berechnung mit der „Standarddatenbank“ wird nicht durchgeführt, da diese keine Werte für die Lösung der betrachteten Elemente in Silizium beinhaltet.

Die Berechnung einer Wasserdampfzugabe zur Siliziumschmelze ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Verschlackung von Aluminium und Calcium bei der Zugabe bei Wasserdampf verläuft analog der Simulation für die Sauerstoffzugabe. Aluminium wird zunächst als Al_2O_3 , ab der Mitverschlackung von Calcium als $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und nach der Calciumverschlackung als $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ verschlackt. Nur der Sauerstoff im Wasserdampf scheint einen Effekt auf Aluminium und Calcium zu haben. Ihre Verschlackung tritt erst ab der doppelten Gasmenge wie im Falle des Sauerstoffs ein, da im Wasserdampf nur die halbe Molmenge Sauerstoff enthalten ist wie im reinen O_2 -Gas. Der Wasserstoff in Kombination mit dem Sauerstoff zeigt jedoch einen geringen Einfluss auf den Borgehalt zu haben. Die Borkonzentration sinkt während der Wasserzugabe langsam ab. Das Bor reagiert mit Wasserstoff und Sauerstoff zu gasförmigen HBO. Jedoch verläuft der Abbau sehr langsam.

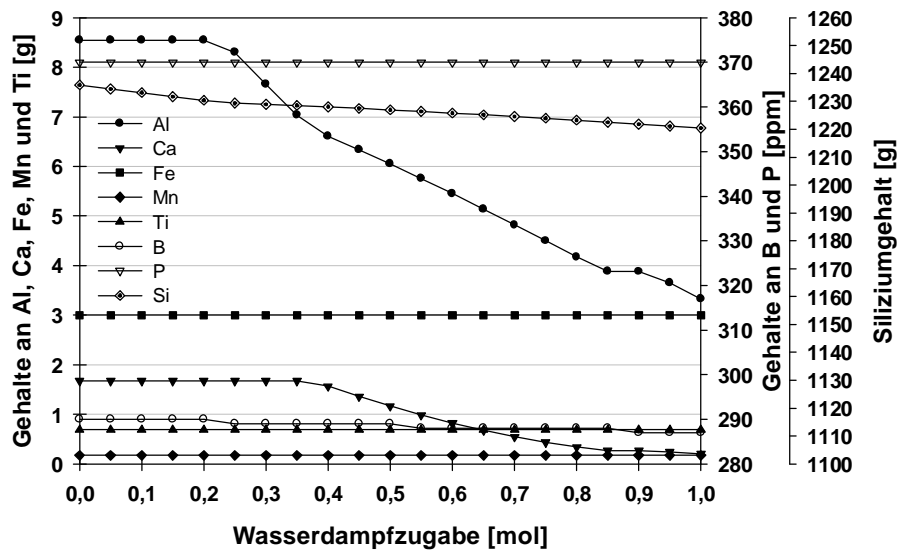


Abbildung 32: FactSage Berechnung zur Simulation der Begasung mit Wasserdampf

Durch die Zugabe von einem Mol Wasser zu der hier betrachteten Legierung, lässt sich der Borgehalt um 3 ppm senken. Silizium wird hier zu Mullit, Anorthit und geringen Mengen SiO-Gas (< 1 %) verschlackt. Die Elemente Eisen, Mangan, Titan sowie Phosphor zeigen erneut keine Konzentrationsveränderung auf die Gasbehandlung.

Sowohl Sauerstoff, Chlor und Wasserdampf scheinen geeignet zu sein um Aluminium und Calcium aus dem Silizium zu entfernen. Keines der Gase nimmt Einfluss auf die Gehalte an Eisen, Mangan, Titan und Phosphor. Eine Borentfernung mit Chlor und Wasserdampf ist thermodynamisch möglich, jedoch findet der Abbau nur langsam statt. Es sind große Gasmengen erforderlich, um die Gehalte auf minimale Konzentration zu senken, dabei ist jedoch mit einer sehr starken Siliziumverschlackung zu rechnen. Die Berechnungen mit Wasserstoff führten aufgrund der bereits genannten Gründe zu keinen Ergebnissen.

8 Experimentelle Arbeiten

Ziel der Versuche ist es, Silizium mittels Spülgaszugabe zu raffinieren. Von Interesse ist ob und wie gut sich die einzelnen eingesetzten Gase für eine solche Refinierung eignen. Auch die Eignung des vorgeschlagen Versuchsaufbau gilt es zu bewerten. Zunächst wird das Einsatzmaterial charakterisiert und die Vorversuche in einem Wassermodell beschrieben. Danach werden die Versuchsplanung sowie der Versuchsaufbau dargestellt. Des Weiteren wird der Versuchsablauf dargestellt und die erhaltenen Werte ausgewertet.

8.1 Charakterisierung des Einsatzmaterials

Als Einsatzmaterial für die Versuche wurde metallurgisches Silizium verwendet. Abbildung 33 zeigt ein Foto des Siliziums. Das Silizium besitzt einen silbernen bis

gräulichen Glanz. Auf nahezu allen Siliziumstücken sind kreisrunde Löcher, vermutlich durch Gasbildung während der Erstarrung zu erkennen.



Abbildung 33: Metallurgisches Silizium

Die Siliziumstücke liegen in diversen Formen und Größen vor. Die Größe variiert zwischen 10 cm bis runter zu einer Staubfraktion mit Durchmessern kleiner 1 mm. Das meiste Material liegt jedoch in der Größenklasse 1 bis 5 cm vor. Vor der Verwendung in den Versuchen wird das Material zunächst optisch kontrolliert und Fremdkörper wie Holzschnipsel, kleine Äste, Kupferdrähte o.ä. entfernt. Nun wird das Silizium auf einem Amboss zertrümmert, um eine Fraktion von ca. 2 - 15 mm zu gewinnen. Dieses feinstückige Silizium wird bei den späteren Versuchen verwendet.

Um eine Aussage über das Verhalten der Verunreinigungen während der Raffination treffen zu können, muss das Silizium zunächst analysiert werden. Da es sich bei metallurgischem Silizium um ein sehr inhomogenes Material handelt bei dem es oft zu starken Seigerungen kommen kann, ist eine repräsentative Probenahme nahezu ausgeschlossen. Es wurden daher drei Proben des Ausgangsmaterials analysiert und aus den Ergebnissen der Mittelwert gebildet. Die Proben wurden zunächst mittels einer Planetenkugelmühle auf < 63 µm aufgemahlen und vom Labor des Instituts mittels ICP-OES auf die Gehalte an Al, Ca, Fe, Mn, Ti B und P untersucht. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Analysen:

Tabelle 3: Analyse Ausgangsmaterial - ICP-OES

	Al [%]	Ca [%]	Fe [%]	Mn [ppm]	Ti [ppm]	P [ppm]	B [ppm]

P1	0,730	0,160	0,210	29	484	14	29
P2	0,800	0,110	0,190	196	565	26	19
P3	0,520	0,132	0,320	196	606	48	22
Mittel	0,683	0,134	0,240	140,3	551,7	29,3	23
	±0,146	±0,025	±0,070	±96,4	±62,1	±17,2	±4,6

Wie zu erkennen ist, streuen die Werte für einzelne Elemente teilweise beträchtlich um den Mittelwert. Dies stellt ein Problem für die Bewertung der Versuche dar, da die Analysen immer nur die Zusammensetzung der einzelnen Probe widerspiegeln und nicht der gesamten Charge. Weiterhin ist zu beachten, dass das mg-Silizium neben den hier aufgeführten Elementen noch weitere Verunreinigungen enthält, die jedoch im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

8.2 Auslegung und Voruntersuchungen am Wassermmodell

Zur Auslegung der Schmelzversuche werden Modellversuche durchgeführt. Dazu wird Argon in eine Flüssigkeit ähnlicher Dichte wie flüssiges Silizium eingeblasen. Ziel dieser Modellversuche ist es optimale Parameter für die spätere Begasung einer Siliziumschmelze zu ermitteln. Folgende Parameter sollten bestimmt werden:

- \dot{V} , der Volumenstrom mit dem das Gas in die Flüssigkeit geleitet wird,
- v , die Geschwindigkeit des Gases bzw. der Blasen in der Flüssigkeit,
- D_B , der Durchmesser der entstehenden Blasen,
- sowie die Form der Blasen und somit die für den Stoffübergang zur Verfügung stehende Oberfläche.

Der Vordruck ist aufgrund der verwendeten Rotameter mit 1 bar vorgeben. Abbildung 34 zeigt den Aufbau des Modellversuchs. Es wird eine Lanze gleichen Typs verwendet wie bei den späteren Schmelzversuchen. Als Gefäß für die Modellversuche wird ein Becherglas mit gleichem Durchmesser wie die zum Einsatz kommenden Tiegel verwendet, um eine möglichst ähnliche Geometrie zu gewährleisten. Eine Kamera ermöglicht es, Fotos oder Videos zur Auswertung während der Versuche zu machen. Als Flüssigkeit wird eine Natriumpolywolframatlösung (NPW) verwendet. Bei Natriumpolywolframat handelt es sich um ein Salz, mit dem man, durch entsprechende Verdünnung mit Wasser, gelbliche Lösungen mit Dichten von 1,2 bis ca. 3 g/cm³ herstellen kann. Die Dichte wurde auf 2,552 g/cm³ eingestellt, daraus ergibt sich eine Viskosität von $4,9 \cdot 10^{-3}$ Pa·s). Natriumpolywolframatlösungen werden hauptsächlich in der Mineralogie zur Dichtentrennung von Gesteinsproben oder bei der Flotation genutzt. Tabelle 4 zeigt die geometrischen bzw. physikalischen Ähnlichkeiten der Modellversuche zum späteren Schmelzversuch.

Tabelle 4: Geometrische und physikalische Ähnlichkeiten zwischen Schmelz- und Modellversuchen

	Siliziumschmelze	NPW
--	-------------------------	------------

Gefäßdurchmesser	85 mm	85 mm
Eintauchtiefe	~ 10 cm	10 cm
Dichte	2,533 g/cm ³	2,552 g/cm ³
Viskosität	0,84 · 10 ⁻³ Pa·s	4,9 · 10 ⁻³ Pa·s

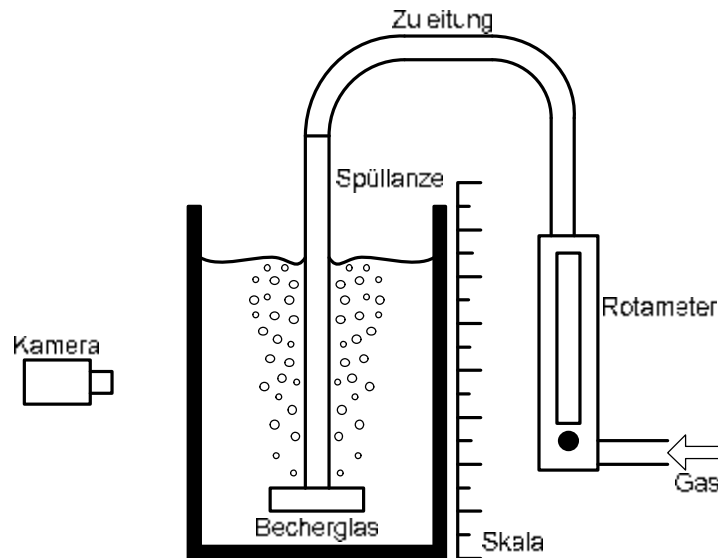


Abbildung 34: Aufbau Modellversuche

Wie man in Tabelle 4 sieht, ist bei den Versuchen mit NPW die physikalische Ähnlichkeit der Dichte gegeben. Jedoch liegt bei der Viskosität ein geringer Unterschied von ca. vier Pascalsekunden vor, dies entspricht in etwa dem Viskositätsunterschied zwischen Wasser und Blut. Es liegt also ein geringer, jedoch nicht vernachlässigbarer Viskositätsunterschied vor.

Zunächst wurde der Volumenstrom variiert. Der Volumenstrom lässt sich am Rotameter zwischen 0 und 100 %, in 5 %-Schritten, einstellen; wobei 100 % einem Volumenstrom von 11 Litern pro Minute entsprechen. Bei Volumenströmen unter 10 % gasen noch nicht alle Poren der Fritte aus. Ab ca. 10% ist eine Ausgasung aller Poren gewährleistet. Wird der Volumenstrom auf 20 % erhöht bilden sich die Blasen mit erhöhter Frequenz ohne dass sich die Blasen nennenswert vergrößern. Ab einem Volumenstrom von größer 20 % kommt es zur Bildung von größeren Blasen, ab 30 % sogar zu Koagulation einzelner Blasen. Zudem beginnt die Lanze ab Volumenströmen von 30 % zu schwingen. Der optimale Volumenstrom liegt bei 20 %, respektive 2,2 Litern pro Minute. Abbildung 35 zeigt einige Fotos, die während der Versuche gemacht wurden. Über Fotos mit Maßstab wurden die durchschnittlichen Größen der entstehenden Blasen ermittelt. Es wurde für die Volumenströme 10 bzw. 20 % in je drei verschiedenen Bildern, je 10 Blasen vermessen. Für höhere Volumenströme werden keine Blasengrößen gemessen, da die Blasen stark zu schwingen und koagulieren begannen und somit keine geometrische Blasenform zu bestimmen ist. Wie auf Abbildung 35 zu erkennen ist, schäumte das NPW auf sobald es zu Turbulenzen an der Badoberfläche kam. Die Schaumblasen lösten sich

zurück ins Bad. Daher wurden nur Blasengrößen im unteren Bereich des Becherglases, bis ca. 4 cm über der Fritte, vermessen.

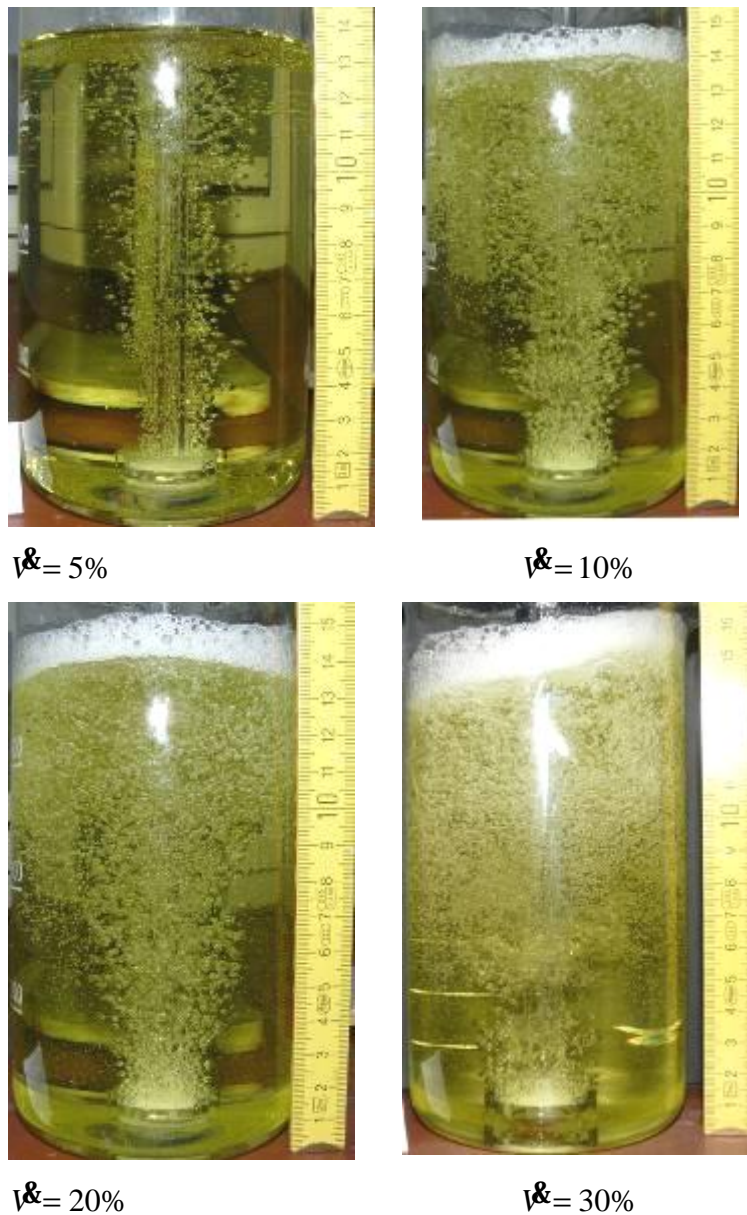


Abbildung 35: Fotos der Modellversuche

$$A = \frac{2pa^2b}{\sqrt{b^2 - a^2}} \left[\frac{b}{a^2} \sqrt{b^2 - a^2} + \arcsin\left(\frac{\sqrt{b^2 - a^2}}{b}\right) \right] \quad (1)$$

A: Oberfläche; a: vertikale Halbachse; b: horizontale Halbachse

$$V = \frac{4}{3} pab^2 \quad (2)$$

V: Volumen; a: vertikale Halbachse; b: horizontale Halbachse

Bei den entstehenden Blasen handelt es sich nicht um Kugel sondern um ellipsoide, teilweise taumelnde ellipsoide Blasen. Es wurden die Längen der horizontalen bzw.

vertikalen Achsen gemessen und gemäß Gleichungen 1 bzw. 2 die Oberfläche bzw. das Volumen der durchschnittlichen Blase berechnet. Tabelle 5 zeigt die Oberfläche, das Volumen und weitere Eigenschaften der durchschnittlich entstehenden Blasen.

Tabelle 5: Durchschnittliche Eigenschaften im Modelversuche erzeugter Blasen bei verschiedenen Volumenströmen

Volumenstrom	10%; 1,1 l/min	20%; 2,2 l/min
Oberfläche [mm ²]	19,7	20,6
Volumen [mm ³]	8,15	8,45
Durchmesser bei Kugel- form [mm]	2,50	2,55
spezifische Oberfläche [m ² /Liter]	2,42	2,41

Wie man sieht wachsen die Blasen bei einer Erhöhung des Durchflusses auf 2,2 l/min leicht an. Dadurch erhöhen sich die Oberfläche und das Volumen der Blasen leicht, während die spezifische Oberfläche minimal sinkt. Die kleinere spezifische Oberfläche wird aber dadurch überkompensiert, dass die doppelte Menge Gas eingeleitet wird und es zur Erhöhung der Blasenbildungsfrequenz um den Faktor 1,9 kommt. Nun werden bei einem festen Volumenstrom von 2,2 l/min aufsteigende Blasen gefilmt und die Einzelbilder ausgewertet. Wie bei der Bestimmung des Blasendurchmessers werden aufgrund des Aufschäumens nur Blasenbewegungen im unteren Drittel des Becherglases betrachtet. Dabei wird eine durchschnittliche Aufstiegs-
geschwindigkeit von $0,20 \text{ m/s} \pm 0,03$ gemessen. Die durchschnittliche Verweilzeit berechnet sich bei einer Eintauchtiefe von 10 cm zu einer halben Sekunde. Mithilfe der Aufstiegs-
geschwindigkeit lässt sich nun die Blasenreynoldszahl berechnen.

$$\text{Re}_B = \frac{v_B D_B r_{Fl}}{m_{Fl}} = \frac{0,2 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,00255 \text{m} \cdot 2552 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{4,9 \cdot 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}} = 265,6 \quad (3)$$

Es liegen also Strömungsbedingungen im Übergangsbereich zwischen laminar und turbulent vor. Ersetzt man die Viskosität von NPW durch die leicht niedrigere von flüssigen Silizium ergibt sich ein höherer Wert von $\text{Re}_B = 1479$. Damit lägen turbulente Strömungsbedingungen vor. Dies gewährt eine gute Durchmischung und kleine bzw. dünne Grenzschichten.

Somit wurden durch die Vorversuche die Parameter für die Schmelzversuche bestimmt. Es wird mit einem Volumenstrom von 2,2 l/min begast. Auch wenn sich die Viskositäten von Modell und Realität leicht unterscheiden, ist im Schmelzversuch grob mit elliptischen Blasen mit einer Oberfläche von $20,4 \text{ mm}^2$, einem Volumen von $8,5 \text{ mm}^3$, einer spezifischen Oberfläche von $2,4 \text{ m}^2/\text{l}$ und einer Aufstiegs-
geschwindigkeit von ca. $0,2 \text{ m/s}$ bei turbulenter Strömung zu rechnen.

8.3 Versuchsplanung

Aus der Auslegung am Modell ergeben sich folgende Einstellungen für die durchzuführenden Versuche. Das Gas wird mit einem Vordruck von einem Bar bei einem Volumenstrom von 2,2 Litern pro Minute in die Schmelze geblasen.

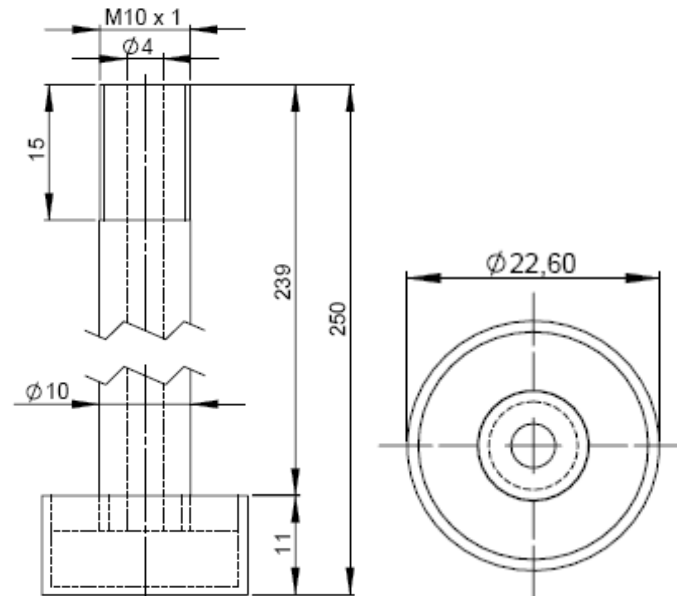


Abbildung 36: Technische Zeichnung der Spüllanze

Zum einblasen des Gases wird eine Mischung aus Lanze und Spülstein gewählt. Es handelt sich um eine Quarzlanze mit poröser Fritte. Die Lanze hat eine Gesamtlänge von 250 mm bei einem Außendurchmesser von 10 mm. Der Innendurchmesser beträgt 4 mm. Die unteren 11 mm der Lanze sind als Kopf mit einer porösen Quarzplatte ausgeführt. Die der Gasdurchströmung zur Verfügung stehende Fläche der porösen Platte beträgt ca. 236 mm². Eine technische Zeichnung der verwendeten Lanzen ist Abbildung 37 zu entnehmen. Die Spülgaslanzen wurden gefertigt von Quarzglas-Technologie Heinrich, Aachen.

Da die Lanzen in dieser Arbeit einer reinen Siliziumschmelze von ca. 1 400 - 1 500 °C ausgesetzt sind, wurde die Wandstärke von einem auf 3 mm erhöht. In Vorversuchen wurde die Haltbarkeit der Lanzen in der Siliziumschmelze erprobt. Dazu wurde Silizium erschmolzen und auf ca. 1 500 °C gehalten während über die Lanze Argon in die Schmelze geblasen (2,2 l/min) wurde. Alle 5 Minuten wurde die Lanze zur optischen Kontrolle aus der Schmelze geholt. Nach 5 bzw. 10 Minuten ließen sich keine Änderungen an den Lanzen erkennen. Nach 15 Minuten zeigte der Lanzenschaft leichte Verformungen. Nach 20 Minuten waren sowohl Lanzenschaft als auch Kopf stark verformt und es kam zur Bildung von Löchern im Bereich des Übergangs Schaft-Kopf (roter Kreis in Abbildung 37). Daher wird eine Prozessdauer von 15 Minuten angesetzt. Es werden Quarzfritten der Porosität P2 eingesetzt, d.h. die Fritte weist eine nominelle Porengröße von 40 µm bei einer maximalen Porengröße von 100 µm auf. Diese Porosität wurde ebenfalls in der vorangegangenen Untersuchung als geeignet ermittelt [73].



Abbildung 37: Spülgaslanze; oben: neu/unten: nach 20 min Begasung

Um die Lanze mit Gas zu versorgen und um die Lanze im Ofenraum verfahren zu können, muss der Ofen umgebaut werden. In der Standardkonfiguration besitzt der Ofen einen Aufbau mit einer Zahnradstange, die mit einem Handrad hoch und runter verfahren werden kann. Bei einem ähnlichen Aufbau wurde die Zahnradstange durchbohrt. Am oberen Ende wird ein Schlauchanschluss angebracht, am unteren Ende wird ein Außengewinde auf die Stange gefräst. Mittels eines Kupplungsstücks aus Graphit lässt sich eine Quarzlanze gasdicht auf die Zahnradstange schrauben. Die Graphitkupplung besitzt einen Kragen um den Aufbau vor Wärmestrahlung aus dem Ofenraum abzuschirmen. Die Zahnstange befindet sich in einem zylindrischen Stahlgehäuse. Das Zahnrad zum Verfahren der Stange ist über eine vakuumabdichtete Welle mit einem Handrad verbunden. An der Oberseite des Stahlmantels wird eine Bohrung mit Gasanschlüssen sowohl nach innen als auch nach außen angebracht. Innen wird der Gaseinlass mit einem spiralförmig aufgewickelten, flexiblen Schlauch verbunden. Durch die Wicklungen kann der Schlauch die Wegunterschiede beim Verfahren der Lanze ausgleichen. Außen kann ein Schlauch für die Gaszufuhr angeschlossen werden. Das Gas strömt durch den flexiblen Schlauch und die Zahnradstange durch die Graphitkupplung in die Lanze und dadurch schließlich in die Schmelze. Der Spülgasaufbau ist in Abbildung 38 dargestellt.

Als Prozesstemperatur für die Spülgasbehandlung wird $1\ 500\ ^\circ\text{C}$, $86\ ^\circ\text{C}$ über dem Schmelzpunkt, gewählt. Die maximale Arbeitstemperatur der verwendeten Quarztiegel ist $1\ 600\ ^\circ\text{C}$. Da Silizium im festen Zustand ebenso wie Quarz im elektrischen Feld der Spule nicht ankoppelt wird der Quarztiegel in einem Graphittiegel fixiert. Der Graphittiegel wird induktiv erwärmt und gibt die Wärme über Strahlung, Leitung und Konvektion an den Quarztiegel und das Silizium ab. Bei einer Schmelztemperatur von $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ sind also im Tiegel und Graphitrezipient höhere Temperaturen als die Schmelztemperatur zu erwarten. Da die thermodynamischen Berechnungen möglichst hohe Temperaturen empfehlen wird $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ Schmelztemperatur als Prozesstemperatur ausgewählt. Von höheren Temperaturen wird aus Gründen der Sicherheit und Haltbarkeit der Materialien abgesehen. Als Anfangsdruck zu Beginn der Spülgabehandlung wird ein Ofendruck von $800\ \text{mbar}$ vorgegeben.



Abbildung 38: Spülgassystem; links: CAD-Skizze; rechts: Foto (ohne Graphitkuppung und Lanze)

Als Gasmischungen werden eingesetzt: Argon, Argon/Wasserstoff, Argon/Sauerstoff, Argon angefeuchtet, Argon/Wasserstoff angefeuchtet und Argon/Chlor. Als Gasquelle dienen technische Gase in Stahlbomben. Zum Spülen mit Wasserstoff und Chlor werden vorgemischte Gase verwendet. Im Falle von Wasserstoff wird ein Gas der Firma Praxair (Hydrostar 5) mit einem Wasserstoffgehalt von 5 % (Rest Argon) verwendet. Bei Chlor wird ein Gas der Firma Westphalen verwendet mit einem Chlorgehalt von 2 % (Rest Argon). Sauerstoff wird als technisch reines Gas (Lieferant: Westphalen) mit einem Sauerstoffgehalt von mind. 99,995 % eingesetzt und durch das gemeinsame Einblasen mit Argon verdünnt. Als Argon wird ein technisches Argon der Firma Westphalen mit einer Reinheit von 99,998 % verwendet. Die Anfeuchtung der Spülgase geschieht vor Ort mittels eines Anfeuchtungssystems. Tabelle 6 zeigt die Parameter der geplanten Versuche. Um nichtplanbare, unregelmäßige Effekte zu kompensieren und belastbarere Ergebnisse zu erlangen wird jeder Versuch aus Tabelle 6 zweimal bei gleichen Bedingungen durchgeführt.

Tabelle 6: Geplante Versuche zur Raffination von metallurgischem Silizium

Versuchsnr.	Gasart	Feuchte	Zeit	Druck
V1	Argon	-	15 min	0,8 bar
V2	Argon + 5% Wasserstoff	-	15 min	0,8 bar
V3	Argon + 50% Sauerstoff	-	15 min	0,8 bar
V4	Argon	~ 2 Vol-%	15 min	0,8 bar
V5	Argon + 5% Wasserstoff	~ 2 Vol-%	15 min	0,8 bar
V6	Argon + 2% Chlor	-	15 min	0,8 bar
V8	Argon + 8% Sauerstoff	≈ 3 Vol-%	45 min	0,8 bar

Zu den in Tabelle 6 aufgelisteten Versuchen ist eine weitere Versuchreihe mit unterschiedlichen Zeiten geplant. Der Versuch mit den besten Ergebnissen wird mit Behandlungsdauern von 7, 5, 22,5 und 30 Minuten wiederholt um den zeitlichen Abbau der Verunreinigungen zu ermitteln.

8.4 Versuchsaufbau

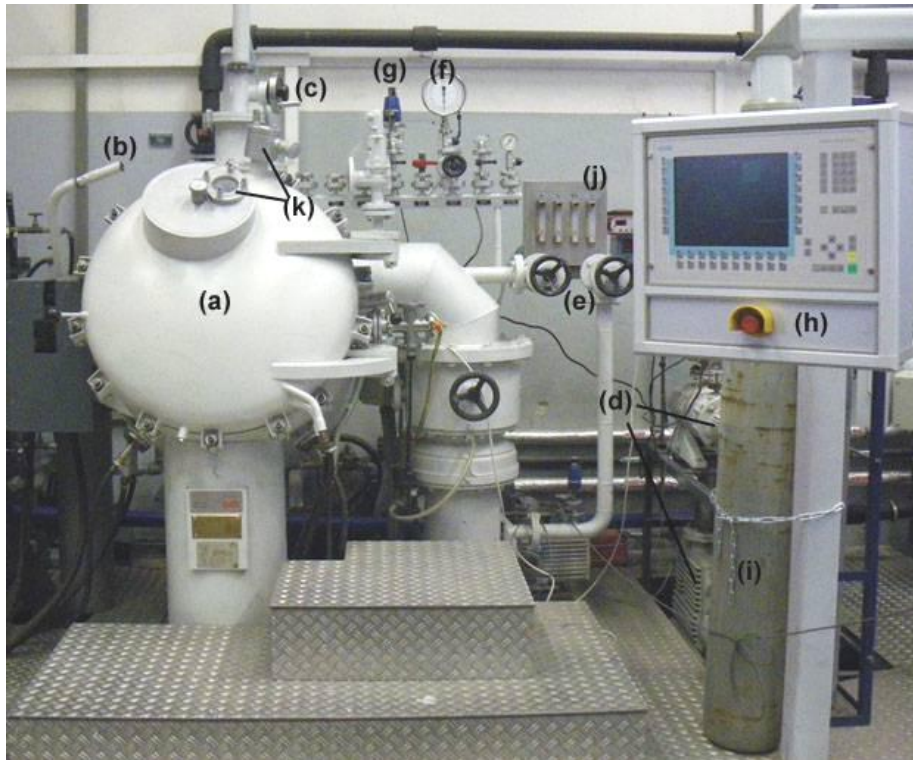


Abbildung 39: Vakuums/Druckinduktionsofen HVOi4 (Degussa) des IME, Außenansicht

Abbildung 39 zeigt ein Foto des verwendeten Ofens. Es handelt sich um einen Vakuums/Druckinduktionsofen vom Typ HVOi4 der Firma Degussa. Der Ofen besteht aus einem Ofenkessel mit Wasserkühlung (a) sowie einer Spule zur Aufnahme von Stampftiegeln. Die Kesseltür ist mit zwei Scharnieren befestigt und wird durch 14 Schrauben mit einem Drehmoment von 40 Nm verschlossen. Die sechswindige Kupferspule wird ebenfalls mit Wasser gekühlt. Der Ofen wird hauptsächlich zum Ein- bzw. Erschmelzen von Metallen und Legierungen und zur Vakuumentgasung genutzt. Die Spule samt Tiegel kann durch einen Handgriff (b) von außen gekippt werden, dadurch ist ein Abguss unter Vakuum bzw. Überdruck möglich. Über dem Kessel befindet sich eine ebenfalls wassergekühlte Schleuseneinrichtung. Insgesamt besitzt der Ofen fünf separate Kühlkreisläufe, je einen für die Spule, die bewegliche Spulenhalterung, den Kessel, die Kesseltür und die oben auf dem Kessel angebrachte Schleuse, die den Aufbau zur Begasung aufnimmt. Mittels eines Handrads (c) lässt sich die bereits beschriebene Vorrichtung zur Begasung vertikal im Ofenraum verfahren. Durch die Pumpen (d) wird der Ofenraum evakuiert, die Pumpenleitung lässt sich durch die Ventile (e) verschließen oder öffnen. Der Druck lässt sich im Bereich bis ca. 100 mbar an der Druckanzeige (f) ablesen. Für die Anzeige niedrigerer Drücke besitzt die Anlage eine Vakuumschleuse (g) die ihren Messwert auf der

Steuerungseinheit (h) ausgibt. An der Steuerung können des Weiteren die Temperaturmesswerte der im Ofen angebrachten Thermoelemente sowie Spannung, Leistung und Frequenz des an der Spule anliegenden Stroms abgelesen werden. Eine Steuerung der Pumpen sowie der Leistung kann ebenfalls an der schwenkbaren Steuerungseinheit vorgenommen werden. Gase für die Begasung der Siliziumschmelze werden durch Gasflaschen (i) bereitgestellt. Der Volumenstrom der einzelnen Gase lässt sich über die Rotameter (j) kontrollieren und regeln. Während des Versuches lässt sich der Schmelzprozess durch die beiden Beobachtungsöffnungen (k) überwachen. Tabelle 7 enthält einige technische Details der Anlage.

Tabelle 7: Technische Daten des HVOi4 - Ofens des IME

Schmelzvolumen	Tiegelabhängig; ca. 2 Liter
Ofenvolumen	ca. 0,5 m ³
Überdruck	bis 2 bar
erreichbares Endvakuum	2·10 ⁻⁵ mbar bei Raumtemperatur
Frequenz	10 kHz
Leistung	50 kW
Spannung	250 V

Abbildung 40 zeigt das Innere des Ofenkessels. In der Mitte des Aufbaues erkennt man den Quarztiegel (1). Der Quarztiegel ist mittels eines feuerfesten Klebers in einem Graphittiegel fixiert. Auf dem Grund dieses Graphitrezipienten befindet sich eine Manschette aus Graphitfilz, um den unten abgerundeten Quarztiegel zu stützen und den entstehenden Freiraum aufzufüllen. Zwischen dem Graphitrezipienten und dem Quarztiegel verblieb nach dem Einbau ein Spalt von maximal einem Millimeter, der an der oberen Kante mit Feuerfestkleber und/oder dünnem Graphitfilz verschlossen wird. Dieser Spalt ist nötig um Wärmeausdehnungen aufzufangen, da es bei einem passgenauen Einbau des Quarztiegels zu Rissen im Graphitrezipienten kam. Dieser Aufbau wird mit zwei Lagen Graphitfilz umwickelt und in die Spule (2) eingesetzt. Der Druck der zwei Lagen Filz ist ausreichend um einen festen Sitz der Tiegel auch beim Kippen der Spule zu gewährleisten. Der Aufbau wird so eingepasst, dass die Lanze mittig in den Quarztiegel eintaucht. Um Wärmeverluste durch Abstrahlung zu minimieren wird die Oberseite des Graphittiegels mit einem passenden Stück Graphitfilz (3) abgedeckt. Mittels Feuerfestzement wird eine Gießschnauze (4) aus keramischem Feuerfestmaterial an der Vorderseite des Quarztiegels angebracht. Zur Temperaturmessung ragt ein Thermoelement in einem Schutzrohr (5) aus Aluminiumoxid in den Quarztiegel. Das Schutzrohr wird möglichst tief angebracht, etwa auf gleicher Höhe auf der später die Begasung durch die Lanze erfolgen soll. Es wurde ein Platin-10 %-Rhodium-Platin-Thermoelement verwendet (Typ S). Das Element hält Temperaturen bis 1 600 °C stand und ist bis 1 540 °C definiert.

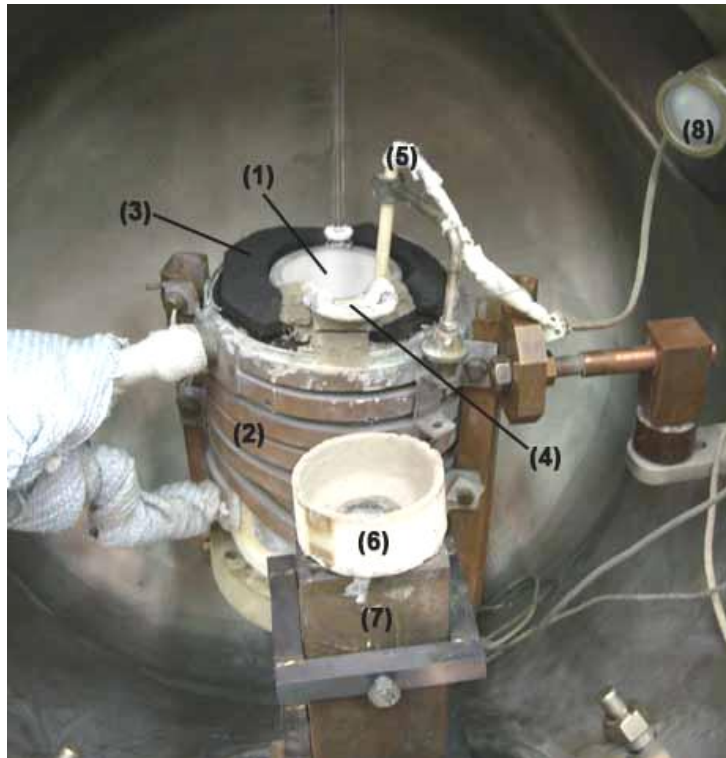


Abbildung 40: Degussaofen, Innenansicht

Nach der Begasung wird die Schmelze über einen Gießtrichter (6) in eine zylindrische Kokille aus Stahl (7) gegossen. Die Kokille und der Gießtrichter sowie die Gießschnautze werden mit Yttriumoxidschicht geschichtet. Die Kokille hat eine Höhe von 300 mm und einen Durchmesser von 50 mm. Während der Versuche wird der Aufbau von einer schwenkbaren Halogenlampe (8) beleuchtet. Abbildung 41 zeigt eine Skizze des oben beschriebenen Tiegelaufbaus.

Da im Grundzustand nur der Graphittiegel ankoppelt, wird der Quarztiegel nur über Konvektion, Leitung und Strahlung erwärmt. Der Graphittiegel wird nach außen und oben hin mit Graphitfilz isoliert um Wärmeverluste zu vermeiden. Unter dem Tiegel befindet sich eine feuerfeste Platte, die an der Spule befestigt ist und diese nach unten hin abschließt. Hier erfolgt keine zusätzliche Isolierung. Der obere Rand und der Spalt zwischen den Tiegeln werden ebenfalls mit Graphitfilz bedeckt.

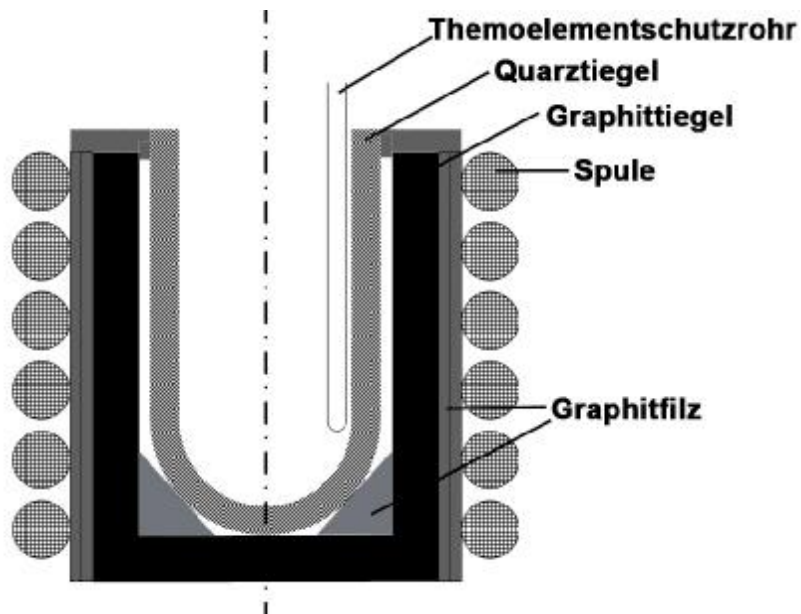


Abbildung 41: Skizze des Tiegeleinbaus

Die eingesetzten Tiegel werden geliefert von Heraeus Quarzglas. Sie bestehen aus Siliziumdioxid in Form von opakem Quarzglas (Markenname: OFM 70). Die Innenoberfläche der Tiegel ist glasiert. Die Tiegelform ist in Abbildung 41 dargestellt. Der Außendurchmesser beträgt 110 mm, der Innendurchmesser 85 mm. Die Tiefe des Tiegels beträgt 210 mm in der Mitte, die Rundung des Tiegelbodens beginnt bei einer Tiefe von 165 mm. Es wurde sich für den Einsatz von Quarztiegel entschieden, da Quarztiegel zum erschmelzen und behandeln von Silizium gut geeignet und Stand der Technik sind. Zudem bringen die sehr reinen Quarztiegel selbst bei einer Reaktion der Schmelze nur minimale Spuren von Verunreinigungen in das Bad ein.

Um eine möglichst große Menge Silizium zu chargieren, wird das Silizium möglichst fein gebrochen und chargiert. Zunächst wird eine Schüttung von 2 bis 3 cm Höhe errichtet auf die ein großer Block kompaktes Silizium gesetzt wird. Die Zwischenräume zwischen Brocken und Tiegel werden mit feinstückigem Material gefüllt. Nun wird der Tiegel mit weiteren Siliziumstücken gefüllt. Auf die Schüttung wird noch ein weiterer Brocken Silizium gelegt, der beim Einschmelzen der Charge nachrutscht und diesen Vorgang durch sein Gewicht unterstützt. Das Material sollte möglichst fein sein, damit ein Maximum an Silizium chargiert werden kann. Je feiner das Material ist umso höher ist jedoch das Risiko das Feinanteile miteinander und der Tiegelwand verbacken und so ein Nachrutschen der Charge verhindern. Besonders groß ist diese Gefahr im oberen kälteren Bereich des Tiegels. Daher sollte die Korngröße von unten nach oben zunehmen um ein Optimum zwischen großer Einsatzmenge und kleinem Ansatzrisiko zu erzielen.

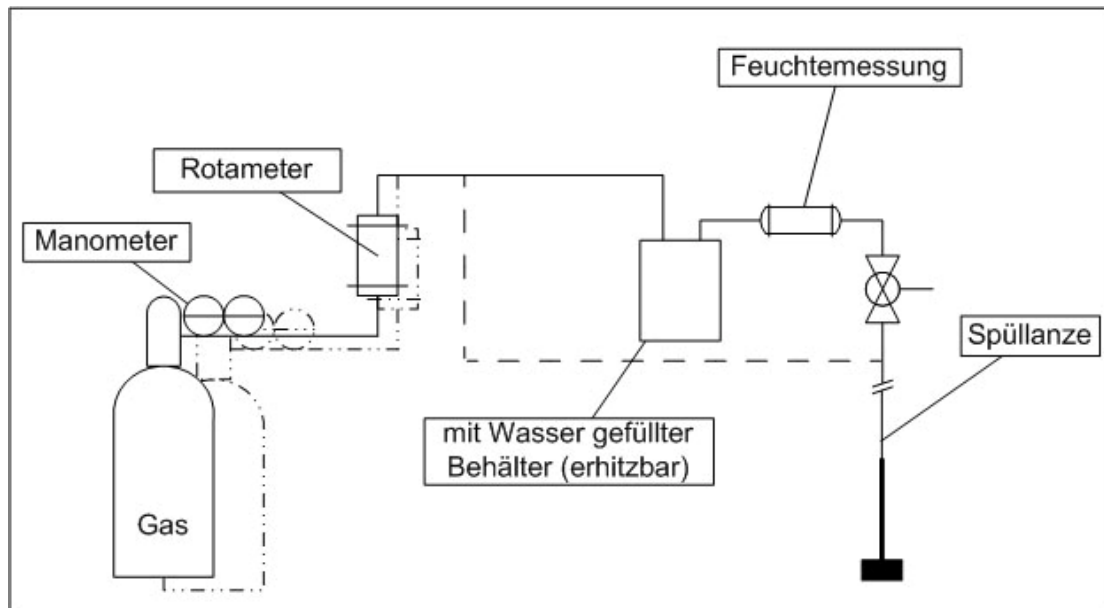


Abbildung 42: Skizze des Spülgassystems

Zur Anfeuchtung der Spülgase wird ein Aufbau verwendet, der in Abbildung 42 skizziert ist. Das Gas wird durch eine oder mehreren Gasflaschen bereitgestellt. Durch Druckminderer mit integriertem Manometer wird ein konstanter Vordruck von einem Bar sichergestellt. Dies ist wichtig damit an den nachfolgenden Rotametern der Volumenstrom exakt eingestellt werden kann. Bei den Rotametern handelt es sich um sog. Kleindurchflussmesser der Firma ABB, die den Volumenstrom nach dem Schwebekörperverfahren messen. Über ein Drehrad lässt sich der Volumenstrom in 10 %-Schritten von 0 bis 100 % regeln. Je nach Gasart entsprechen die 100 % einem Gasdurchfluss von 11 - 12,5 l/min. Nach der Einstellung des Volumenstroms kann das Gas entweder direkt über die Lanze in die Schmelze geleitet werden (gestrichelte Linie) oder zusätzlich angefeuchtet werden. Dazu passiert das Gas einen mit destilliertem Wasser gefüllten Edelstahlbehälter. Der Behälter hat einen Durchmesser vom 15 cm und eine Höhe von 20 cm. Das Gas wird durch ein Rohr 5 cm unter der Wasseroberfläche in das Wasserbad von ca. 2,6 Litern geleitet. Das Gas verlässt den Behälter über eine Öffnung im Deckel. Der Behälter kann mittels einer Heizplatte erwärmt werden um die Wassermenge im Spülgas zu variieren. Während der Versuche wurde die Heizplatte auf 50 °C eingestellt, damit erhielt man ein Feuchtegehalt von ca. 2,3 Volumen-% Wasser im Gas. Um den Feuchtegehalt im Spülgas nach der Anfeuchtung zu kontrollieren wird der Gasstrom an einer Feuchtemesssonde vorbeigeführt. Es handelt sich um ein Gasmessgerät der Firma testo (testo 350XL mit testo 454 Control Unit und Feuchtesensor), welches die absolute Feuchtigkeit im Gasstrom kapazitiv misst und in der Einheit g/m³ ausgibt. Der Feuchtesensor befindet sich am Ende eines langen Stahlrohres durch welches das Gas geleitet wird, damit bei Kondensation sich das Kondenswasser bereits im vorderen Teil des Rohres niederschlägt und somit der Fühler vor Wasser geschützt ist. Nach der Feuchtigkeitsmessung gelangt das angefeuchtete Gas über die Lanze in die Schmelze. Zwischen Lanze und Feuchtemessung befindet sich ein Ventil mit welchem die Gasleitung vom Ofenraum getrennt werden kann, in diesem Fall wird das Spülgas an die Atmosphäre abgegeben. Dies ist nötig damit es bei Evakuieren des Ofens nicht zum unkontrollierten Verdunsten des Wassers im Anfeuchtungsbehälter

kommt. Zudem kann so vor der Spülbehandlung die Feuchte im Gasstrom durch Temperatursteuerung des Anfeuchtungsbehälters eingestellt werden.

8.5 Versuchsdurchführung und Beobachtungen

8.5.1 Versuchsdurchführung

Nachdem der Ofen vorbereitet ist, wird die Kesseltür geschlossen und mit 14 Schrauben mit je 40 Nm Drehmoment verschlossen. Nun werden die Ventile für die Kühlwasserkreisläufe geöffnet. Der Ofenraum wird nun zweimal evakuiert und mit Argon geflutet. Dazu wird das Ventil zu den Pumpen geöffnet und zunächst eine Drehschieberpumpe (Leybold DK 100) aktiviert. Ab einem Ofendruck von kleiner 100 mbar wird eine Rootspumpe (Leybold, Typ unbekannt) dazugeschaltet und der Ofen weiter evakuiert. Beim ersten Durchgang erfolgt ein Absenken des Druckes auf mindestens 10^{-1} mbar. Nach Erreichen dieses Druckes wird das Ventil zu den Pumpen verschlossen und der Gaseinlass zum Ofen geöffnet. Der Ofenraum wird bis auf mindestens 800 mbar mit Argon geflutet. Dieser Vorgang wird wiederholt, jedoch wird nun bis mindestens 10^{-2} mbar evakuiert und der Ofen mit genau 800 mbar Argon geflutet. Nun werden alle Ventile zum Ofenraum geschlossen und die Leistung eingeschaltet. Das Silizium wird mit einer durchschnittlichen Leistung von 12 - 14 kWh aufgeschmolzen. Bis zum kompletten Einschmelzen der Charge vergehen ca. 100 Minuten. Die Schmelze wird nun weiter bis auf 1 500 °C erwärmt und einige Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um eine Homogenisierung der Schmelze im Bezug auf Temperatur und Konzentration zu begünstigen. Während des Erwärmens kommt es zu einer Druckerhöhung im Ofenraum, bedingt durch die thermische Ausdehnung der Ofenatmosphäre und dem Abdampfen von Restfeuchtigkeit in der Isolierung des Versuchsaufbaus. Auch sind während der Aufheizphase Verdampfungen aus der Siliziumcharge zu beobachten, dabei handelt es sich wahrscheinlich ebenfalls um abdampfende Restfeuchte. Der Druck im Ofenraum wird daher vor Beginn der Spülgasbehandlung mittels der Drehschieberpumpe wieder auf 800 mbar abgesenkt. Während der Haltezeit der Schmelze wird die Lanze zum Vorwärmen etwa 5 cm über dem Tiegel platziert und der Gaszufluss entsprechend des Versuchsplanes eingeschaltet. Nach der Haltezeit wird die Lanze in die Schmelze abgesenkt. Um eine möglichst lange Verweilzeit zu realisieren wird die Lanze bis auf den Tiegelboden verfahren und wieder einige Millimeter angehoben um evtl. auftretende mechanische Belastungen zwischen Tiegel und der teilweise vibrierenden Lanze zu verhindern. Die Eintauchtiefe der Lanze lässt sich nach dem Versuch am Schaft der Lanze ablesen. Die Stelle des Phasenübergangs Schmelze-Atmosphäre lässt sich gut erkennen. Die durchschnittliche Eintauchtiefe beträgt ca. 10 cm. Während der Begasung werden in regelmäßigen Zeitintervallen die Werte für Schmelztemperatur, Ofendruck und gegebenenfalls Feuchte des Spülgases aufgenommen. Die fest eingestellten Größen wie Gasdurchfluss oder Gasdruck werden ebenfalls in regelmäßigen Abständen kontrolliert und bei Bedarf nachjustiert. Während der Begasung wird die Schmelze mit einer in Vorversuchen ermittelten Halteleistung von 8 bis 10 kWh warm gehalten. Durch die Begasung kommt es jedoch zu teilweise starken Temperaturschwankungen, die durch Nachregeln der Leistung ausgeglichen werden. Nach Ablauf der Spülzeit wird die Lanze zügig aus der Schmelze gehoben und einige Minuten durch das weiter laufende Spülgas gekühlt. Danach wird die Gaszufuhr unterbrochen und die Lanze wieder bis in den oberen Teil des Ofens verfahren. Nun wird

die Leistung ausgeschaltet und die Schmelze in eine Stahlkokille abgossen. Der Ofen wird mehrere Stunden abkühlen gelassen. Nachdem der Ofen mit Umgebungsluft wieder auf Normaldruck geflutet ist, wird die Tür geöffnet und die Kokille sowie die Spüllanze ausgebaut. Der Aufbau wird auf Beschädigungen untersucht und bei Bedarf repariert. Nach einer gründlichen Reinigung wird der Ofen für weitere Versuche vorbereitet. Aus den Abgüssen werden Proben genommen und auf ihren Verunreinigungsgehalt analysiert. Die Probe wurde immer aus der Mitte des Ingots auf Höhe von ca. 12 cm genommen. Die durchschnittliche Ingotlänge misst nach dem Abguss 25 cm ohne den positiven „Erstarrungslunker“, der sich bei der Abkühlung aufgrund der Ausdehnung des Siliziums bildet. Es werden Proben mit einem Gewicht von 10 bis 15 g genommen. Die Siliziumstücke werden in einem Ultraschallbad von möglichen anhaftenden Verunreinigungen befreit und anschließend mittels einer Planetenkugelmühle auf eine Korngröße kleiner 63 μm gebracht. Die Pulverproben werden in der institutsinternen Chemie mittels ICP-OES Analyse auf Verunreinigungselemente untersucht.

8.5.2 Beobachtungen während der Versuche

8.5.2.1 V1 – Argon

Die Lanze wurde ca. 10 cm tief in die Siliziumschmelze verfahren. Durch die Begasung kam es zu einer unruhigen Schmelzeoberfläche. Gelegentlich kommt es zu Verspritzungen, die jedoch selten aus dem Tiegel hinaus spritzen. Abbildung 43 (a) zeigt die Schmelzeoberfläche während der Begasung mit Argon. Es lassen sich Turbulenzen erkennen, allgemein ist die Oberfläche jedoch als ruhig zu beschreiben. In Abbildung 43 (b) sieht man den Aufbau nach der Spülgasbehandlung. Auf allen gekühlten Ofenteilen, wie Spule oder Wandungen, findet sich ein weißer bis leicht gelblicher, pulvrig, staubiger Niederschlag. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um SiO_2 und Silizium, welches sich aus der Disproportionierung von SiO-Dampf und Niederschlag beim Abkühlen bildet. Der durchschnittliche Siliziumverlust während der Versuche mit Argon betrug 2,7 %.

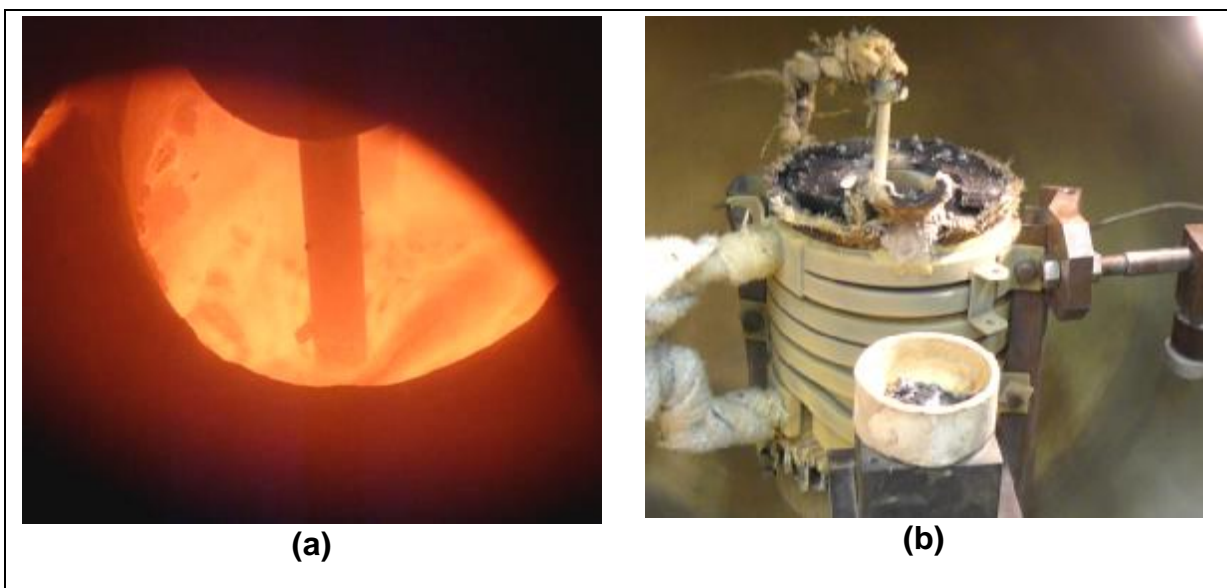
8.5.2.2 V2 – Argon/5% Wasserstoff

Bei der Begasung mit Argon-Wasserstoff zeigten sich stärkere Turbulenzen und Verspritzungen als bei reinem Argon. Aus dem Tiegel war eine Rauchentwicklung erkennbar. Es kam jedoch zu keinem höheren Druckanstieg als in den Versuchen mit Argon. Die Lanzen wurden in den Versuchen mit wasserstoffhaltigem Spülgas stärker angegriffen. Es kam zu Verformungen im unteren Schaftbereich und am Übergang Fritte-Glasfassung. In Abbildung (c) sieht man die Deformation der Lanze aus Versuch V 2.1.

8.5.2.3 V3 – Argon/Sauerstoff

Die Behandlung startete mit einem Gasgemisch aus 50 % Argon und 50 % Sauerstoff. Nach dem Eintauchen der Lanze kam es zu starker Rauchentwicklung bei einer sehr unruhigen Schmelzoberfläche. Die Turbulenz der Oberfläche ließ jedoch nach. Nach vier Minuten erstarb das Blubbern der Schmelze. Durch ein kurzes Er-

höhen des Argondurchflusses ließ sich die Lanze wieder frei spülen. Die Behandlung wurde mit einer Gaszusammensetzung von 75 % Argon und 25 % Sauerstoff bei gleichem Volumenstrom weitergeführt. Die Schmelze rauchte stark ab und es bildete sich eine feste aufschwimmende Krätze, die zum Rand des Tiegels getrieben wurde und sich dort festsetzte. Im Verlauf des Versuchs wuchs dieser Krätzerand weiter an. Nach weiteren vier Minuten drohte das Gasblubbern wieder zu verebben und der Volumenstrom wurde durch weitere Argonzugabe auf ca. 2,8 l/min erhöht. Dadurch ändert sich die Zusammensetzung des Spülgases auf 80 % Argon und 20 % Sauerstoff. Das Blubbern stoppte nach zwei Minuten weiteren Spülens erneut und der Versuch wurde nach einer Spülzeit von 10 Minuten abgebrochen. Um den Lanzaschaft überhalb der Spülöffnung der Fritte hatte sich ein Krätzezylinder ausgebildet, welcher bis unter die Schmelzoberfläche reichte (siehe Abbildung 43 (d)). Die entstehenden Oxide haben sich auf und an der Lanze festgesetzt und so die weitere Blasenverteilung behindert. Die Siliziumverschlackung lag in diesem Versuch bei 11 %. Um dies im Folgeversuch zu verhindern wurde beim zweiten Versuch mit Sauerstoff das Gas pulsierend zugegeben, während eines kontinuierlichen Argonvolumenstroms. Argon wurde mit 2,2 l/min in die Schmelze geleitet. Der Sauerstoff wurde in Schüben von 0,2 Litern in Abstand von je 50 Sekunden über einen Zeitraum von 10 Sekunden zugegeben. Die Verschlackung des Siliziums reduzierte sich auf 8,8 % der Ausgangsmenge. Die Lanze zeigte nach der regulären Versuchsdauer von 15 min lediglich das standardmäßige Schädigungsbild auf.



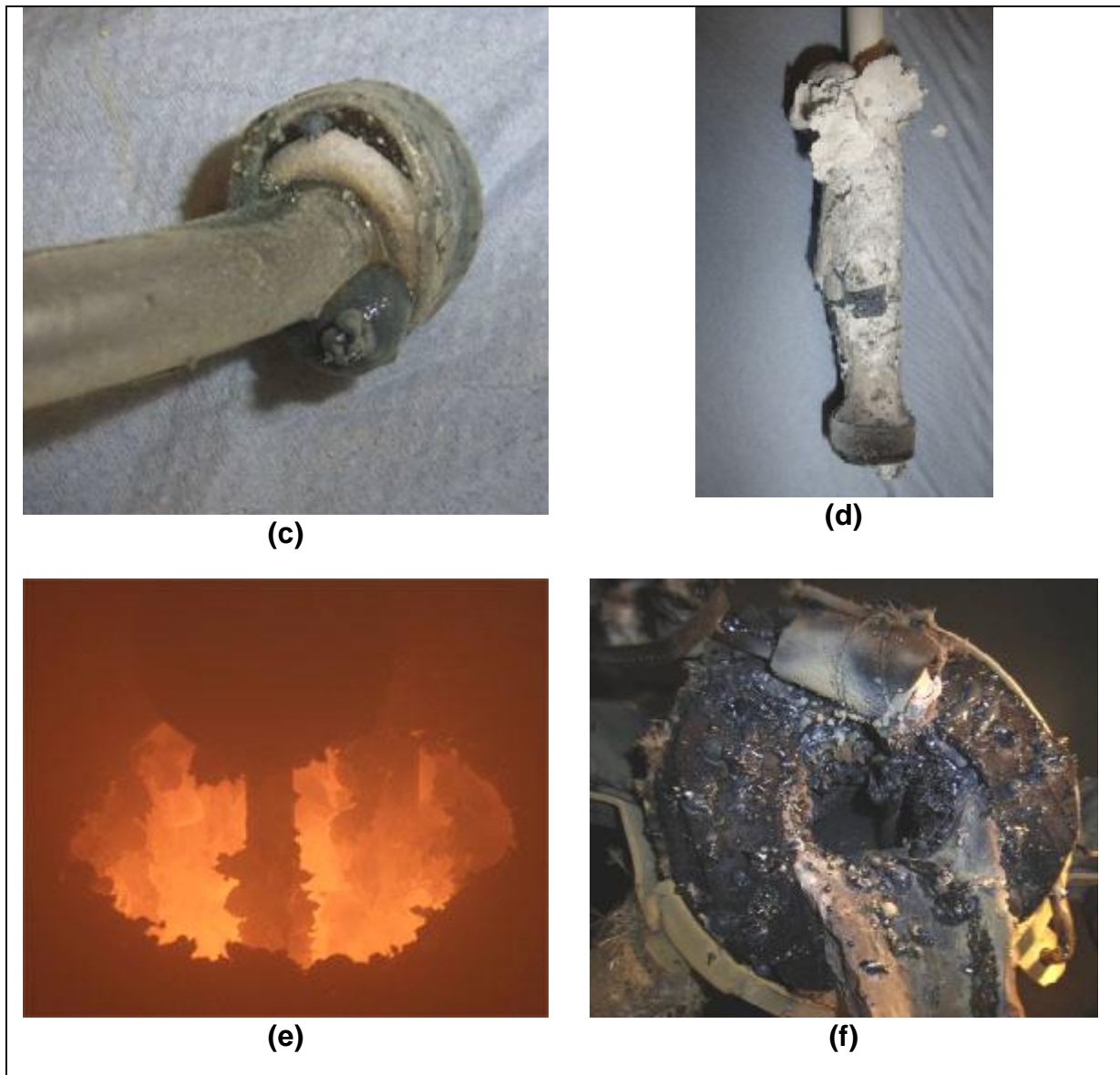


Abbildung 43: Fotos der Schmelzversuche

8.5.2.4 V4 – Argon feucht

In Versuchsreihe 4 wurde mit angefeuchtetem Argon gespült. Der mittlere Feuchtegehalt des Spülgases betrug $17,8 \text{ g/m}^3$, dies entspricht etwa 2,72 Volumen-%. Die Versuche verliefen ähnlich denen mit trockenem Argon. Es kam zu keinen starken Verspritzungen bei einer relativ ruhigen Schmelzoberfläche. Eine leichte Rauchentwicklung war während der gesamten Behandlungsdauer zu erkennen. Durch das Anfeuchten kam es zu einer leicht erhöhten Siliziumverschlackung als beim Spülen mit trockenem Argon. Im Mittel wurden 4,2 % der Ausgangsmenge verschlackt.

8.5.2.5 V5 – Argon/5% Wasserstoff feucht

Bei den Versuchen mit einem angefeuchteten Argon-Wasserstoff-Gemisch verhielt sich die Schmelze ebenfalls relativ ruhig, es kann zu keinen nennenswerten Verspritzungen. Die Siliziumverschlackung ist mit durchschnittlich 2,7% nur leicht höher

als bei trockenem Gas. Es kam auch nicht zu Deformationen der Spüllanzen wie in den Versuchen mit trockenem Gas.

8.5.2.6 V6 – Argon/2% Chlor

Bei der Begasung mit chlorhaltigem Gas kam es zu heftigen Turbulenzen und starken Verspritzungen. Zudem war eine starke Rauchentwicklung aus dem Tiegel zu beobachten. Abbildung 43 (e) zeigt ein Foto während des Versuchs, auf Abbildung 43 (f) ist der Aufbau nach Abkühlen und Öffnen des Ofens zu sehen. Während des ersten Versuchs mit Chlor gingen ca. 11 im zweiten ca. 32 % der Einsatzmenge an Silizium durch Verschlackung und Anbackung im Tiegel oder durch Verspritzung verloren. Tabelle 8 enthält einige Werte über die durchgeführten Versuche.

8.5.2.7 V8 - Argon/8 % O₂

Für die Versuchsreihe V8 wurde ein Ar/8 % O₂-Gasgemisch mit 3 Vol-% Feuchte eingestellt. Die Spülzeit betrug 45 min bei einer Behandlungstemperatur von ca. 1 500 °C. Im Gegensatz zu den Versuchsreihen V4 und V5 war durch den Zusatz von 8 % O₂ im Gasgemisch eine verstärkte Rauchentwicklung (Abdampfung von SiO-Gas) und Krätzbildung auf der Schmelzeoberfläche zu beobachten. Zudem entstanden, analog zu den Chlorversuchen, verstärkt Verspritzungen der Schmelze. Auf diese Weise trat ein Siliziumverlust von ca. 15 % des eingesetzten Materials auf. Durch die um das dreifache verlängerte Behandlungszeit wurde weiterhin der Schmelztiegel stark beansprucht und die Verbindung Lanze – Spülfritte der Spüllanze komplett zerstört. Somit war eine durchgängige feindisperse Begasung der Schmelz nicht sichergestellt.

Tabelle 8: Parameter der einzelnen Versuche

Versuch:	Gasart:	\dot{V} : [l/min]	f_m : [g/m ³]	m_{Ein} : [g]	m_{Aus} : [g]	$m_{Si,Ver}$: [%]	T_m : [°C]	p_m : [mbar]	S_{Ein} : [cm]
V 1.1	Ar	2,2	0	1350	1322	2,1	1498	820	10
V 1.2	Ar	2,2	0	1342	1295	3,6	1507	877	10
V 2.1	Ar/5% H ₂	2,3	0	1225	1206	1,6	1522	851	9
V 2.2	Ar/5% H ₂	2,3	0	1225	1187	3,1	1492	867	10
V 3.1	Ar/20-50% O ₂	Var.	0	1236	1100	11,0	1519	851	9
V 3.2	Ar/O ₂ pulsierend	2,25	0	1336	1219	8,8	1517	864	10,5
V 4.1	Ar	2,2	17,44	1219	1164	4,6	1515	833	10,5
V 4.2	Ar	2,2	18,13	1258	1223	3,8	1527	873	11,5
V 5.1	Ar/5% H ₂	2,3	18,13	1246	1204	3,4	1522	849	10
V 5.2	Ar/5% H ₂	2,3	18,17	1204	1183	2,1	1518	868	10
V 6.1	Ar/2% Cl ₂	2,2	0	1256	1116	11,2	1533	822	9,5
V 6.2	Ar/2% Cl ₂	2,2	0	1258	852	32,3	1485	876	11

V 8	Ar/8% O ₂	2,2	23,6	1225	1037	15,3	1580	820	10
-----	----------------------	-----	------	------	------	------	------	-----	----

f_m: mittlere Feuchte; m_{Ein}: Einwaage mg-Si; m_{Aus}: Abgussgewicht; m_{Si,Ver}: Siliziumverschlackung; T_m: mittlere Temperatur während des Versuchs; p_m: mittlerer Druck während des Versuchs; s_{ein}: Eintauchtiefe der Lanze

8.6 Auswertung der Ergebnisse

Aus den Abgüssen der Versuche werden Proben genommen und mittels ICP-OES auf Aluminium, Calcium, Eisen, Mangan, Titan Bor und Phosphor analysiert (Tabelle 9).

Zum Vergleich werden zudem von den Versuchen V4, V5 und V8 GDMS-Analysen bei der Deutschen Solar vorgenommen.

Tabelle 9: Ergebnisse der Spülgasversuche

		Al [ppm]	Ca [ppm]	Fe [ppm]	Mn [ppm]	P [ppm]	Ti [ppm]	B [ppm]	Si - Verlust
0	MG-Si	6830	1340	2400	140	29	552	23	0
V1.1	Ar	6800	120	5280	300	(<) 50	770	(<) 50	-2,1%
V1.2	Ar	5400	262	4100	263	21	1200	27	-3,5%
V1	Ar	6100	191	4690	281,5	35,5	985	38,5	-2,8%
V2.1	Ar/H2	5900	110	3920	270	(<) 50	590	(<) 50	-1,6%
V2.2	Ar/H2	7000	383	3400	354	24	(3600)	29	-3,1%
V2	Ar/H2	6450	246,5	3660	312	37	590	39,5	-2,3%
V3.1	Ar/O2	4100	74	4800	117	25	607	34	-11,0%
V3.2	Ar/O2 pulsie-	5700	116	4600	173	(157)	26	31	-8,8%
V3	Ar/O2	4900	95	4700	145	25	316,5	32,5	-9,8%
V4.1	Ar feucht	5200	157	3200	226	16	643	30	-4,6%
V4.2	Ar feucht	5100	120	2900	151	15	516	43	-2,8%
V4	Ar feucht	5150	138,5	3050	188,5	15,5	579,5	36,5	-3,7%
V5.1	Ar/H2 feucht	5900	230	3400	11	14	622	32	-3,4%
V5.2	Ar/H2 feucht	5800	178	3400	364	17	520	35	-1,7%
V5	Ar/H2 feucht	5850	204	3400	187,5	15,5	571	33,5	-2,6%
V6.1	Ar/Cl2	5300	173	3900	268	31	616	37	-11,2%
V6.2	Ar/Cl2	3900	79	3800	292	25	616	42	-32,3%
V6	Ar/Cl2	4600	126	3850	280	28	616	39,5	-21,7%
GDMS - Analysen									
		Al [ppm]	Ca [ppm]	Fe [ppm]	Mn [ppm]	P [ppm]	Ti [ppm]	B [ppm]	Si - Verlust
0	MG-Si	6830	1340	2400	140	29	552	23	0

V4	Ar feucht	4900	99	3100	210	22	640	7,4	-3,7%
V5	Ar/H2 feucht	4400	240	3600	120	21	980	6,5	-2,6%
V8	Ar	3100	33	3600	220	30	540	23	-15,35%

Es ist jeweils der Mittelwert mit der entsprechenden Abweichung vom Mittelwert der zwei durchgeführten Versuche angegeben. Die prozentuale Entfernung der Verunreinigungen bezogen auf die Ausgangsanalyse des metallurgischen Siliziums ist in Abbildung 44 dargestellt.

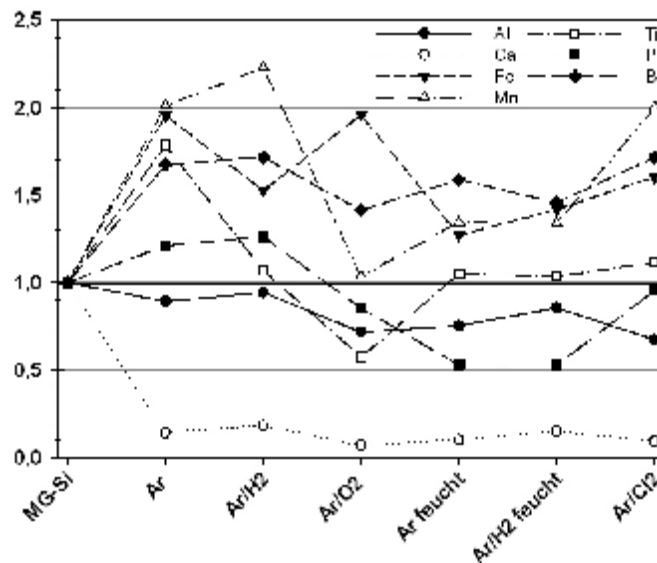
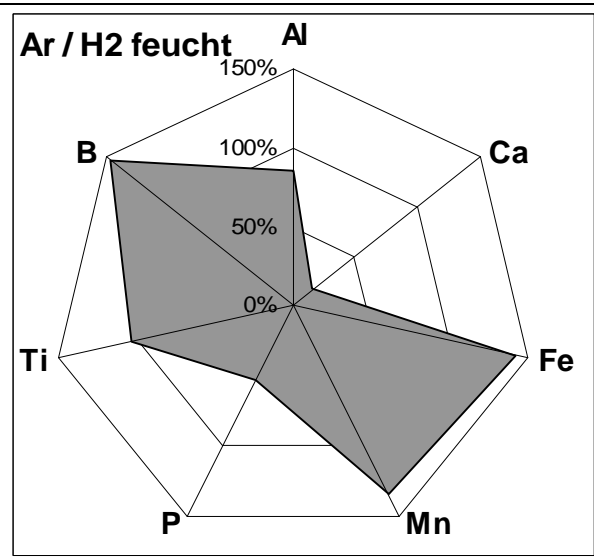
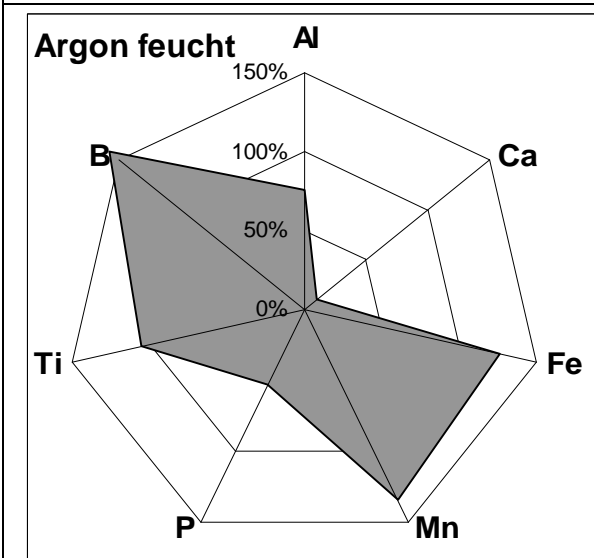
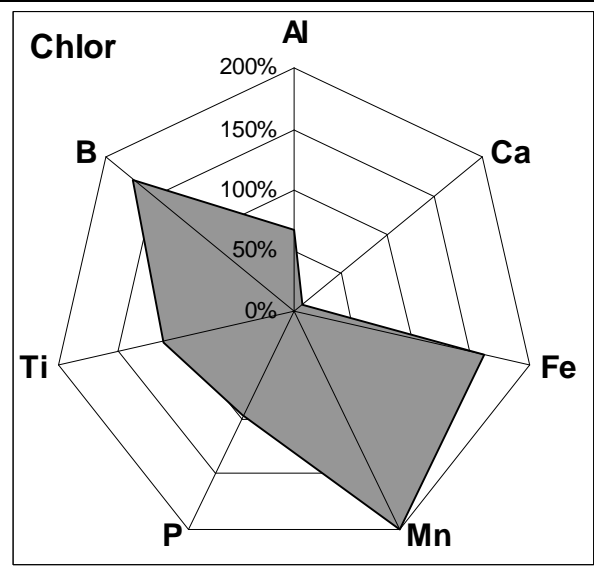
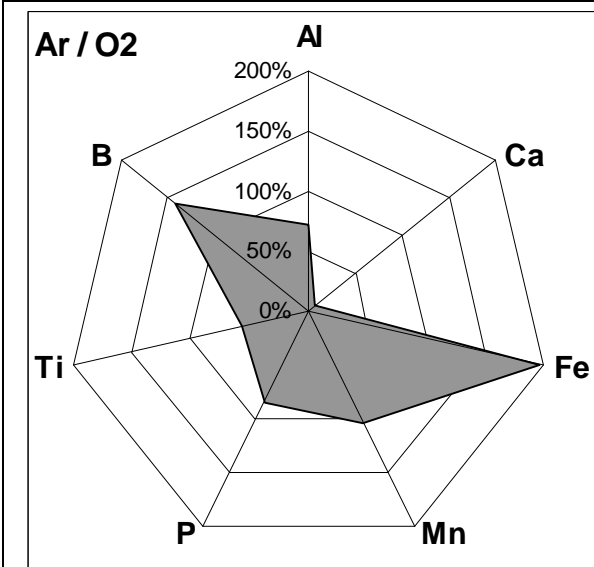
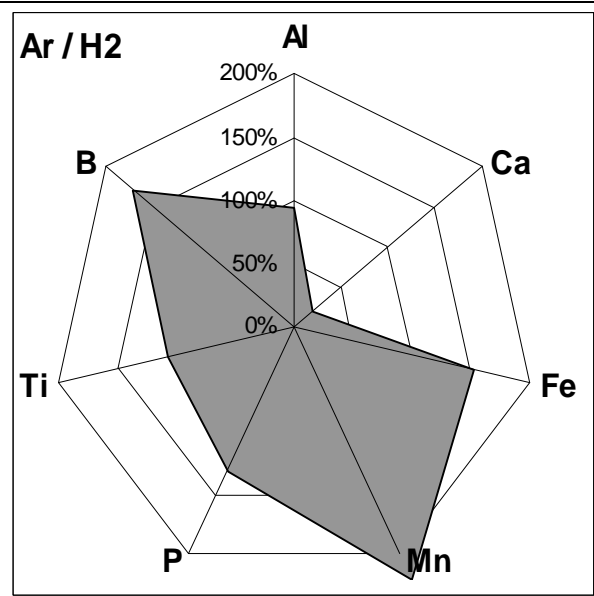
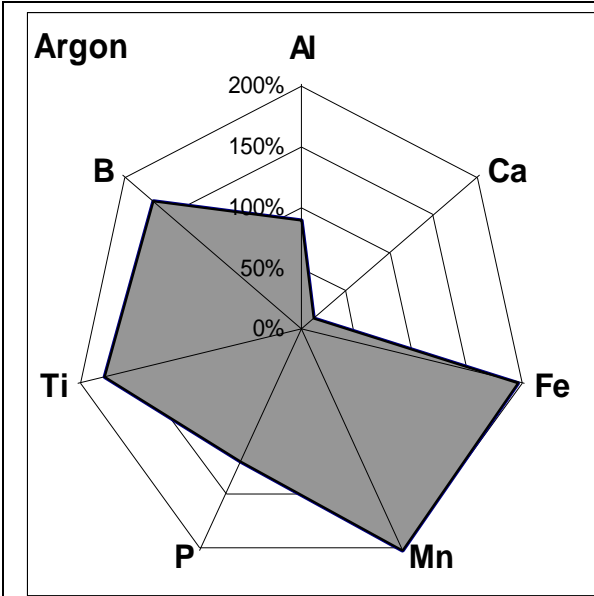


Abbildung 44: Prozentuale Konzentrationsänderung der Verunreinigungen

Eine Verringerung des Verunreinigungsgrad in allen Versuchen lässt sich nur bei Aluminium und Calcium beobachten. Phosphor und Titan zeigen bei einigen Gasarten einen Abbau. Die Konzentrationen der anderen betrachteten Elemente steigen bei den Versuchen jedoch an. Ein Anreichen der anderen Elemente in der Schmelze durch die Verschlackung von Silizium lässt sich ausschließen, dazu sind die Siliziumverluste zu gering. Durch die Siliziumverschlackung würde höchstens ein Anstieg um einige wenige Prozentpunkte erklärt. Viel mehr scheint dieses Verhalten in der Inhomogenität des Siliziums und durch Abweichungen der Analyse begründet zu sein. Wie bereits besprochen, neigt Silizium sehr stark zu Makroseigerungen. Dadurch kann es vorkommen, dass eine Probe analysiert wurde, die nicht den Konzentrationsverhältnissen über den gesamten Block entspricht. Diese Schwierigkeit bei der Analyse von Silizium wurde bereits bei den Analysen des Ausgangsmaterials bemerkt. So liegt die Abweichung bei drei Proben des gleichen Ausgangsmaterials bei bis zu 0,1% (bei Aluminium). Daher kann eine Auswertung nur bedingt durchgeführt werden. Abbildung 45 zeigt die prozentuale Änderung der Verunreinigungen bei den verschiedenen eingesetzten Gasen. Bei der Begasung mit reinem Argon kommt es zu einem starken Abbau von Calcium sowie einem leichten Abbau der Aluminiumkonzentration.



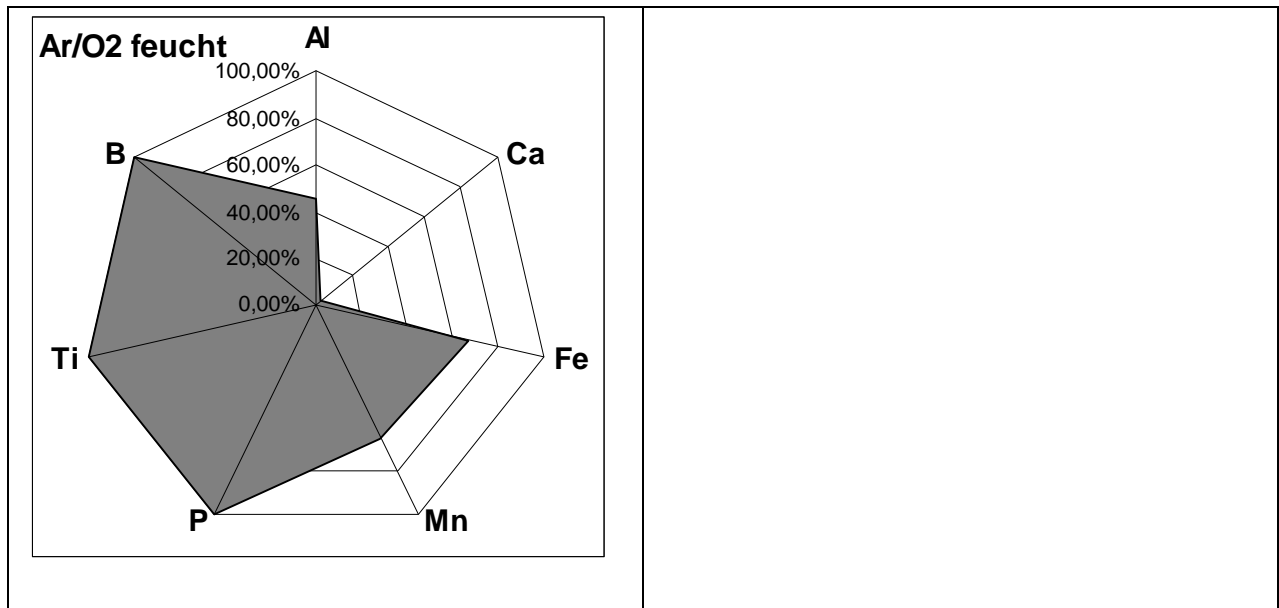


Abbildung 45: Veränderung der Verunreinigungskonzentrationen durch die Spülgasbehandlung

Die Konzentrationen der anderen Elemente steigen zum Teil stark an. Argon/Wasserstoff zeigt ein ähnliches Verhalten wie reines Argon, nur die Gehalte an Al und Ca verringern sich wesentlich, während die Konzentration der restlichen Elemente ansteigt. Bei der Begasung mit Sauerstoff kommt es zu einer starken Abnahme der Calcium- und Aluminiumkonzentration. Zudem lässt sich der Phosphorgehalt auf ca. 85 % des Ausgangswertes senken. Auch eine Verringerung des Titangehaltes der Legierung um 43 % ist zu beobachten. Durch eine Chlorbegasung kommt es zum stärksten Abbau der Aluminiumkonzentration, auf 67 % des Ausgangswertes, während der gesamten Versuchsreihe. Auch der Calciumwert lässt sich auf unter 10 % senken. Durch die Chlorzugabe kommt es zudem zu einer leichten Phosphorentfernung auf 95 % des Ausgangswertes bezogen auf das mg-Si. Bei den Versuchen mit Feuchtezugabe zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den vergleichbaren Versuchen mit trockenem Gas. Die Aluminiumkonzentrationen sinken um ca. 30 %, die Calciumkonzentrationen um ca. 90 %. Ins Auge sticht jedoch der relativ starke Abbau der Phosphorkonzentration auf 53 % des Ausgangswertes.

Die während der Versuche entstehenden Schlacken und anderen festen Phasen werden, soweit beobachtet, durch die Strömung des Metalls zum Tiegelrand verbracht und haften dort fest.

8.6.1 Bewertung der Lanzenhaltbarkeit

Die Begasung dauert je 15 min. Die Lanzeln nehmen in dieser Zeit relativ wenig Schaden. Bei einigen Versuchen kam zu leichten Verformungen des Lanzelstiels im unteren Bereich. Die äußere Quarzschicht der Lanzeln, die mit der Schmelze in Kontakt stand weist leichte Korrosionserscheinungen auf. Bis auf eine Tiefe von ca 0,2 bis 0,5 mm ist das Glas matt und rau und platzt leicht ab. Beschädigungen zeigt ebenfalls die poröse Fritte, durch die die Spülgase in die Schmelze geleitet wurden. Eine typische Beschädigung der porösen Fritte ist in Abbildung 46 zu sehen.



Abbildung 46: Typische Schäden an der Spülfritte nach den Versuchen

Aus der Oberseite der Fritte wachsen kleine Auswüchse heraus, die wahrscheinlich aus erweichten und vom Gasstrom geformten Quarz der Fritte bestehen. Zudem kommt es des Öfteren zum Ablösen der Fritte vom Schaft. Das Gas kann nun durch diesen relativ großen Querschnitt entweichen. Ein Ausgasen über den gesamten Querschnitt der Fritte sowie eine einheitliche, kleine Blasengröße ist nicht mehr gewährleistet.

8.6.2 Bewertung der Tiegelhaltbarkeit

Die Tiegel zeigen keine großen Beschädigungen durch den Prozess. Bis zu fünf Schmelzen können in einem Tiegel durchgeführt werden. Jedoch nimmt der Tiegel Beschädigung durch die hohen Temperaturen. Außerhalb des Tiegels kommt es bedingt durch die Art der Erwärmung zu höheren Temperaturen als im Tiegels. Durch diese hohen Temperaturen wandelt sich der glasartige Quarz auf der Außenseite des Tiegels nach und nach in einen spröden, bröckeligen Quarz um. Diese poröse Schicht wächst von Versuch zu Versuch an. Eine vergleichbare Schicht bildet sich ebenfalls auf der Innenseite des Tiegels, jedoch wächst diese nicht weiter an und ist nicht maßgeblich für die Standzeit der Tiegel. An der inneren Tiegelwandung setzt sich zudem während des Versuchs entstehende Schlacke o.ä. und Silizium fest. Abbildung 47 zeigt exemplarisch ein Bruchstück eines verwendeten Tiegels.



Abbildung 47: Bruchstück des Tiegels nach zwei Schmelzen

Um eine Abbaukurve der Verunreinigungen zu erhalten wurden weitere Versuche mit variierender Dauer durchgeführt. Als Spülgas wurde ein angefeuchtetes Argon/Wasserstoffgemisch verwendet, da damit in den hier durchgeführten Versuchen relativ gute Ergebnisse erzielt wurden und bei diesem Gasgemisch, laut der durchgeführten Literaturrecherchen die besten Reinheiten zu erwarten sind. Bei sonst gleichen Bedingungen wurde die Schmelze 7,5, 22,5 und 30 min lang begast. Der Wert für 15 min wurde bereits in V5 ermittelt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 48 dargestellt.

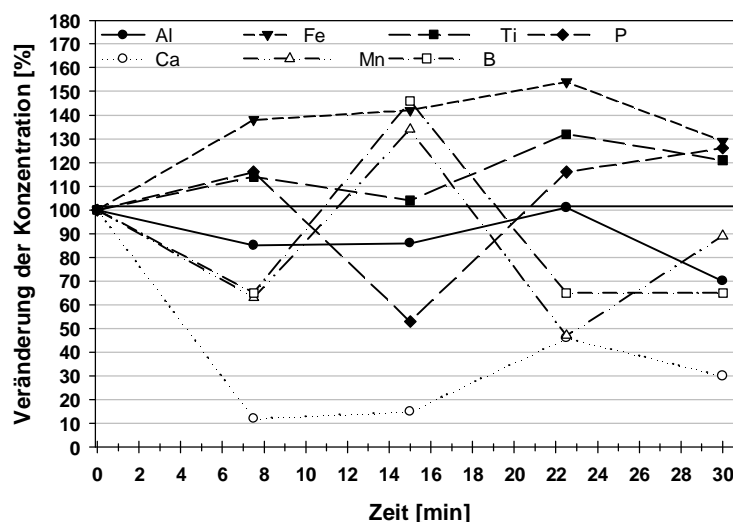


Abbildung 48: Abbaukurve für Spülversuche mit Ar/H₂ - Gasgemisch

Leider lässt sich kein kontinuierlicher Abbau feststellen. Nur die Werte für Ca und Al zeigen über alle Versuche einen Abbau bzw. zumindest keine Zunahme. Die Ergebnisse aller anderen untersuchten Elemente schwanken stark. Die Aussage das die Zeit keinen Einfluss auf das Ergebnis der Behandlung nimmt, lässt sich allerdings nicht treffen, da die Schwankungen wie bereits erklärt an der Schwierigkeit der Analyse von Siliziumproben liegen.

8.7 Diskussion und Bewertung der Ergebnisse

Wie bereits erklärt, lassen sich aufgrund der stark streuenden Analysen, bedingt durch den inhomogenen Charakter des Siliziums nur schwer Aussagen über die Qualität des Prozesses treffen. Daher werden bei den folgenden Vergleichen zwischen den realen Versuchen und den Berechnungen mit FactSage die Elemente, bei denen es zu einer starken Anreicherung kam, außen vor gelassen.

Die Ergebnisse stimmen jedoch tendenziell mit den Factsagesimulationen überein. Im Falle des Sauerstoffs wurde in beiden Versuchen eine mittlere Sauerstoffmenge von je 0,35 mol eingesetzt und damit der Aluminiumgehalt auf ca. 70 % gesenkt. Mit FactSage wurde eine Entfernung auf 55 % berechnet. Durch die bereits beschriebene starke Oxidbildung auf und entlang der Lanze ist jedoch nicht sichergestellt, dass die gesamte Spülgasmenge mit der Schmelze reagieren konnte. In der Oxidation auf der Lanze fanden sich kleine Kanäle durch die das Gas bis zur Schmelzoberfläche hätte strömen können. Der Calciumgehalt liegt mit 7 % (bezogen auf den Ausgangswert) sogar niedriger als der von FactSage ermittelte Abbau auf 30 %. Gleiches gilt für Titan, welches zu über 40 % abgebaut wurde. Die Siliziumverschlackung liegt mit 10 % in den Versuchen wesentlich höher als der berechnete Wert von etwa einem Prozent für eine Sauerstoffzugabe von 0,35 mol.

Im Falle von Chlor wurde ein Spülgas mit 2 % Chlor verwendet. Die über die Spülzeit von 15 min eingebrachte Chlormenge berechnet sich zu 0,3 mol. In den Versuchen wurde bei Aluminium, Calcium und Phosphor eine bessere Entfernung festgestellt als nach den Berechnungen zu erwarten war. Der Aluminiumgehalt wurde durch die Chlorzugabe auf 67 % gesenkt (berechnet: 83 %). Ähnliches gilt für Calcium. Die Konzentration wurde in den Versuchen auf 9 % des Ausgangswertes gesenkt, berechnet wurde jedoch nur eine Entfernung auf 51 %. Eine Senkung des Phosphorgehalts kommt bei den Berechnungen nicht vor. In den Versuchen ließ sich der Phosphorgehalt jedoch um fast 5 % senken. Jedoch liegt auch hier der Siliziumverlust im Versuch mit ca. 20 % höher als der berechnete Wert von kleiner einem Prozent.

Bei den Versuchen mit anfeuchteten Gasen wurde jeweils ca. 0,033 mol Wasserdampf eingeblasen. Die Ergebnisse der realen Versuche übertreffen auch in diesem Fall die thermochemischen Berechnungen. Bei der verwendeten Wassermenge zeigt FactSage so gut wie keinen Einfluss auf den Verunreinigungsgehalt an (Al, Ca: - 1 %). In den Versuchen sank der Aluminiumgehalt jedoch um 25 % bzw. 30 % im Falle von angefeuchtetem Wasserstoff bzw. Argon. Der Calciumgehalt ließ sich auf 10 % (Ar) bzw. 15 % (Ar/H₂) senken. Der Phosphorgehalt wurde sowohl durch feuchten Wasserstoff als auch feuchtes Argon um nahezu 50 % gesenkt.

In dem 45 min Spülgasversuch mit einem Ar/8 % O₂-Gasgemisch und 3 vol-% Feuchte werden ca. 0,495 mol Sauerstoff zur Reduktion der Verunreinigungen zur Verfügung gestellt. Damit steht die zweifache Menge des notwendigen Sauerstoffs zur Reduktion der Elemente Aluminium und Calcium zur Verfügung. Dennoch können beide Elemente nicht vollständig entfernt werden. Der Aluminiumgehalt sinkt auf ca. 45 %, der Calciumgehalt auf ca. 2,5 % des Startwertes. Eine Reduktion des Bor-gehaltes ist nicht nachweisbar.

Die teilweise starken Schwankungen zwischen den Ergebnissen der Versuche und den Simulationen mit FactSage liegen wahrscheinlich in der Kinetik begründet. FactSage berechnet das thermochemische Gleichgewicht zwischen der Legierung und der Gasphase. Bei den Versuchen wird das Gas jedoch in die Schmelze eingeblasen. Dadurch steht eine große Reaktionsfläche zur Verfügung, zudem ist die Reaktionszeit zwischen Gas und Schmelze relativ kurz. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es nicht zu einer Einstellung des Gleichgewichts kommt.

Aluminium wird bei allen Versuchen im Durchschnitt um 20 % abgebaut. Der niedrigste Aluminiumwert findet sich nach der Begasung mit Chlor (67,3 %), gefolgt von der Behandlung mit Sauerstoff (71,7%). Selbst das Spülen mit inertem Argon senkt den Aluminiumwert um 10 %. Calcium wird in allen Versuchen um mehr als 80 % abgebaut. Den stärksten Abbau um fast 93 % weist die Begasung mit Sauerstoff auf. Auch hier findet bereits bei der Spülung mit inertem Argon ein massiver Abbau der Calciummenge statt. Calcium, wie auch Aluminium, scheinen bei diesen Prozessbedingungen mit dem Tiegelmateriale zu reagieren. Durch die Betrachtung des Ellingham-Diagramms (Abbildung 49) sieht man, dass Calcium und Aluminium unedler sind als Silizium. Das Calcium reduziert das Siliziumdioxid des Tiegels Calcium zu Silizium, wobei Calciumoxid entsteht. Gleiches gilt in abgeschwächter Form für das Aluminium. In den Versuchen mit Wasserstoff sanken die Gehalte an Aluminium und Calcium schwächer als in den Versuchen mit reinem Argon. Dies unterstützt die Oxidationstheorie. Wasserstoff, ein Reduktionsmittel, schwächt die oxidierende Wirkung des Sauerstoffs aus dem Tiegel ab. Durch den zusätzlichen Wasserstoff können zudem bereits gebildete Oxide rückreduziert werden.

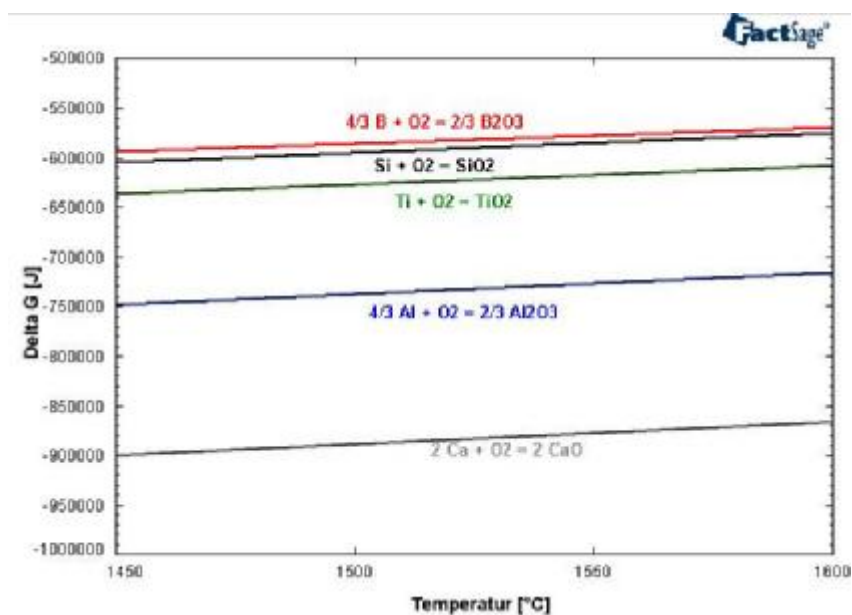


Abbildung 49: Ellinghamdiagramm (berechnet mit FactSage)

Die Sauerstoffabdiffusion lässt sich an der Zustandsänderung des Tiegels ersehen. Auch ist es möglich das Calcium durch die Begasung verdampft, da der Calciumpartialdruck in den Gasblasen gleich Null ist. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, da der Dampfdruck von Calcium bei den Prozesstemperaturen niedriger als der des Siliziums oder Aluminiums ist. Diese Elemente müssten also stärker verflüchtigt werden. Zu einer Oxidation des Titans kommt es nicht, da zunächst Calcium und Alumi-

niem abgebaut werden. Auch sei darauf hingewiesen, dass das in Abbildung 49 dargestellte Diagramm nur für reine Stoffe mit einer Aktivität von Eins gilt. Wie bereits vorher beschrieben liegen die betrachteten Elemente nicht als reine Phase vor, was ihre Linien im Ellinghamdiagramm nach oben verschiebt. Mangan zeigt in keinem der Versuche eine Abnahme. Im Gegenteil, der Mangangehalt steigt in allen Versuchen an. Da sich keine Manganquellen im Versuchsaufbau befinden und der steigende Mangangehalt nicht durch eine Anreicherung bei Siliziumverluste zurückzuführen ist, können die hohen Gehalte nur durch schwankende Analysen erklärt werden. Auch ist es möglich, dass der Manganwert in der (nicht repräsentativen) Ausgangsprobe zu niedrig ist. Titan ließ sich, wie auch die FactSagesimulation voraussagte, nicht entfernen. Lediglich durch eine Behandlung mit Sauerstoff ließ sich der Titangehalt beträchtlich senken. In den anderen Versuchen liegt der Titanendgehalt knapp über dem Ausgangswert und lässt sich so zu großen Teilen durch den Siliziumverlust erklären. Für den starken Titananstieg in den Argonversuchen lässt sich keine Erklärung finden. Der Eisengehalt steigt bei einigen Versuchen bis auf das doppelte des Ausgangswertes an. Quellen für dieses zusätzliche Eisen könnte die Stahlkokille sein. Dies ist jedoch nicht sehr wahrscheinlich, zu Beginn des Abguss besitzt die nicht gekühlte Kokille lediglich eine Temperatur von 50 - 60 °C. Diese Temperatur liegt wesentlich unter dem Schmelzpunkt von Silizium, das Silizium erstarrt rasch. Zudem sind die Kokillen mit Yttriumoxid geschlichtet, was ein Eindiffundieren des Eisens in die Außenbereiche des Abgusses ebenfalls unwahrscheinlich macht. Des Weiteren wurden die Proben aus der Mitte des Ingots genommen. Das zusätzliche Eisen gelangt wahrscheinlich bei der Probenaufbereitung in das Material. Die Probe wird auf einem Amboss mittels eines Eisenhammers vorgebrochen. Zwar wurden um Kontaminationen mit Eisen zu verhindern der Amboss und die Schlagfläche des Hammers mit Plastik abgedeckt und die vorgebrochenen Siliziumstücke vor dem Aufmahlen in der Planetenkugelmühle in einem Ultraschallbad gereinigt, dennoch scheint dies die wahrscheinlichste Quelle für Eisen zu sein. Überraschend ist der Abbau der Phosphorkonzentration in den Versuchen mit Chlor, Sauerstoff sowie mit angefeuchteten Gasen. Weder in den thermodynamischen Berechnungen noch in der Literatur lassen sich Hinweise auf eine Phosphorentfernung durch eine Spülgasbehandlung finden. Durch die Behandlung mit Chlor lässt sich der Phosphorgehalt jedoch auf 95,6 %, bei Sauerstoff auf 85,3 % senken. Ein starker Abbau von fast 50 % ist in den Versuchen mit angefeuchteten Gasen festzustellen. Wahrscheinlich wird der Phosphor als gasförmiges Phosphoroxid verflüchtigt. Dies legen zumindest FactSage Berechnungen nahe. Setzt man Wasser und Phosphor bei den gegebenen Bedingungen (0,8 bar; 1 500 °C) ins Gleichgewicht, liegt Phosphor zu über 90 % als gasförmiges P_2O_3 vor. Eine Borentfernung konnte in keinem der Versuche erreicht werden. Zwar zeigen die Berechnungen mit FactSage eine leichte Abnahme bei der Begasung mit großen Mengen Wasser bzw. Chlor, diese Mengen wurden in den Versuchen jedoch nicht erreicht. Auch eine durch die Literatur favorisierte Spülung mit angefeuchteten Gasen zeigte keinen Abbau von Bor. Der Borgehalt stieg bei den Versuchen sogar. Dies lässt sich wahrscheinlich auf Abweichungen der Analyse zurückführen.

9 Zusammenfassende Bewertung der Untersuchungen zur Spülgasbehandlung

In diesem Berichtsteil wurde die Spülgasbehandlung als Raffinationsmethode für metallurgisches Silizium beschrieben und in Schmelzversuchen erprobt. Zunächst wurde ein allgemeiner Überblick über die Produktion von Silizium und den Siliziummarkt gegeben. Alternative metallurgische Raffinationstechniken wurden beschrieben und Ergebnisse anderer Autoren dargestellt. Als ein wesentlicher Punkt dieses Teils wurde die Spülgasbehandlung von Silizium mit diversen Gasarten mit Hilfe des thermoschemischen Simulationsprogramms FactSage berechnet. Auf Grundlage dieser Berechnungen und Erkenntnissen, die durch Vorversuche an einem Wassermodell gewonnen wurden, wurde ein Versuchsaufbau für die Begasung von Silizium entwickelt. Der gewählte Aufbau zeigte sich als geeignet zur Durchführung einer Spülgasbehandlung. Es wurden Gasbehandlungen im 1,25 kg Maßstab mit verschiedenen Gasen durchgeführt. Folgende Gase wurden durch eine Quarzlanze mit poröser Fritte in Schmelze geblasen: Argon; Argon/Wasserstoff/; Argon/Sauerstoff; Argon/Chlor sowie angefeuchtetes Argon und ein angefeuchtetes Gasgemischt aus Argon und Wasserstoff. Calcium zeigt in allen Versuchen einen starken Abbau, sogar bei Spülung mit reinem Argon. Das Sauerstoffangebot durch das SiO_2 des Tiegels scheint ausreichend zu sein um den Calciumwert signifikant zu senken. Gleiches gilt in abgeschwächter Form für Aluminium. Generell ist in allen Versuchen ein Abbau von Aluminium und Calcium zu beobachten. Die Gehalte von Eisen und Mangan zeigen keinen Abbau durch eines der Gase, es kommt sogar zu einer Konzentrationssteigerung dieser Elemente. Titan ließ sich während diese Versuchsreihe nur durch sauerstoffhaltiges Spülgas nennenswert entfernen. Die Phosphorkonzentration ließ sich durch die Begasung mit Chlor und Sauerstoff senken. Einen starken Abbau zeigte Phosphor bei der Begasung mit feuchten Gasen. Der angestrebte Abbau von Bor blieb bei allen Versuchen aus. Auch die von anderen Autoren vorgeschlagene Begasung mit wasserdampfhaltigen Gasen brachte keine Erfolge bei der Bor-entfernung. Der Versuch der Ermittlung einer Abbaukurve durch unterschiedlich lange Versuche bei sonst gleichen Bedingungen scheiterte an den stark schwankenden Analyseergebnissen. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse scheint die Spülgasbehandlung mit den gestesteten Gasen und unter den gewählten Bedingungen nicht geeignet um metallurgisches Silizium zu solartauglichem Silizium zu raffinieren. Jedoch könnten problematische Gehalte an Verunreinigungen wie z. B. Phosphor, welcher sich sonst nur durch eine Vakuumbehandlung ausreichend entfernen lässt, durch die Begasung mit feuchten Gasen gesenkt werden.

Der Vergleich zwischen den thermochemischen Berechnungen und den durchgeführten Versuchen zeigt, dass sich das Potential der Behandlung grob mit FactSage vorhersagen lässt. Jedoch ist der Abbau in den meisten Fällen höher als berechnet. Auch ist der Siliziumverlust in den Versuchen wesentlich höher als von FactSage berechnet. Dies liegt daran, dass FactSage die Kinetik der Reaktion nicht berücksichtigt. Durch das Einblasen findet eine heftige Reaktion zwischen Gas und Schmelze statt, bei der sich nicht das durch FactSage berechnete Gleichgewicht einstellt.

10 Gesamtfazit und Ausblick

Rohsilizium mit einer Ausgangsqualität von 99 % ließ sich mit der pyrometallurgischen Behandlung mittels Vakuum-Destillation und Spülgasbehandlung signifikant raffinieren.

Hinsichtlich der destillativen Behandlung der Silizium-Schmelze im Vakuum konnte eine Reduktion der Verunreinigungen um 94 % von 9 000 ppm auf 600 ppm erzielt werden. Einer weiteren Optimierung der Raffinationsergebnisse steht der physikalische Dampfdruck des Siliziums bzw. des Siliziummonoxides als Nebenreaktion der Silizium-Chemie entgegen, der zu Massenverlusten von bis zu 25 % führte.

Hinsichtlich der Raffinationsversuche sollte nach der Lösung der Schwierigkeiten bei der Analyse erneute Versuche zur Aufnahme einer Abbaukurve unternommen werden, um ein besseres Verständnis für den Prozess zu entwickeln und die Spülgasbehandlung weiter optimieren zu können. Der in diesem Bericht entwickelte und verwendete Aufbau hat sich zur Begasung der Schmelze bewährt. Der nächste Schritt wäre die Erprobung von Spülsteinen zur Gaseinleitung. Da der Spülstein außer der Düsenoberfläche keinen Kontakt zur Schmelze hat wird eine bessere Haltbarkeit erwartet als von den Lanzen, die von der Schmelze umspült werden. Dadurch würden längere Begasungszeiten realisierbar. Sowohl die Literatur als auch die thermochemischen Berechnungen empfehlen eine möglichst hohe Prozesstemperatur. Aufgrund der zur Verfügung stehenden Materialien und Anlagen ist die Temperatur in dieser Arbeit auf 1500 °C limitiert gewesen. Eine Erhöhung der Temperatur führt jedoch zu einer grundlegenden Änderung des Versuchsaufbaus. So müsste ein optimierter Ofen sowie angepasste Materialien für Tiegel und Lanzen verwendet werden.

Eine weiterführende, aufbauende pyrometallurgische Metallraffination des vorgereinigten Siliziums ist damit zusammenfassend bei Behandlungstemperaturen und -drücken durchzuführen, die keine signifikanten Massenverluste veranlassen und auf den weiterentwickelten Anlagentechnologien basieren. Als äußerst vielversprechende, technologische Ergänzung erscheint hier das Konzept des innengekühlten, rotierenden Kühlfingers. Er könnte im Anschluss an die untersuchten Verfahrensschritte durch den physikalischen Effekt der Segregation die notwendige Austreibung der verbleibenden Verunreinigungselemente bei sehr hohen Abscheidungsraten ermöglichen. Ein Anschlussprojekt könnte diese neuartige und effiziente Abscheidetechnik im Labormaßstab verifizieren.

11 Schrifttumsverzeichnis

- [1] Production of Solar Grade (SoG) Silicon by Refining Liquid Metallurgical Grade (MG) Silicon; Final Report April 19, 2001; C,P, Khattak, D,B, Joyce, and F, Schmid; Crystal Systems, Inc, Salem, Massachusetts
- [2] GFE Gremat GmbH, GDMS – Analyse Si, Nr.1 / 22.01.08
- [3] Internetbezug:
www.physik.uni-jena.de/~tief/Lehre/SS2006/DS1_05_Verdampfung_Schneidewind.pdf
- [4] H. Sitter M.A. Herman, W. Richter. Epitaxy - Physical Principles and Technical Implementation. Material Science. Springer.
- [5] S.M. Schnurre, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer. Thermodynamics and phase stability in un the Si-O System, Journal of Non-Crystalline Solids 336(2004) 1-25
- [6] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology "Silicon pure"DOI 10.1002/0471238961.0308051304151901.a01.pub2
- [7] Schei, A.; Tuset, J.; Tveit, H. „Production of High Silicon Alloys“Tapir Forlag; Trodheim; 1998; ISBN 82-519-1317-9
- [8] Müller, A.; Ghosh, M.; Sonnenschein, R.; Woditsch, Peter“Silicon for photovoltaic applications”Materials Science & Engineering B; 2006; Heft 134; S. 257–262doi:10.1016/j.mseb.2006.06.054.
- [9] Sarti, Dominique; Einhaus, Roland “Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry”Solar Energy Materials & Solar Cells; 2002; Band 72; S. 27–40.
- [10] E-Mailverkehr mit Dr. Erich Dornberger; Wacker Chemie AG; Februar 2009
- [11] Merkel, Charlotte “Verarbeitung von siliziumhaltigen Reststoffen der Solarwaferproduktion im Elektrolichtbogenofen“Diplomarbeit des IME Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen; 31.03.2006
- [12] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology“Silicon and Silicon Alloys, Chemical and Metallurgical
”DOI 10.1002/0471238961.0308051304151901.a01.pub2
- [13] Wenski, Guido; Hohl, Georg; Storck, Peter; Crössmann, Ivo „Die Herstellung von Reinstsiliciumscheiben. Mehr Chemie als man glaubt“Chemie Unserer Zeit; 2003; Band 37; S. 198–208.
- [14] British Geological SurveyWorld Mineral Production 2002-2006

- [15] U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey – Silicon Statistics <http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/silicon.pdf>
- [16] <http://www.metal-pages.com/metalprices/> Besucht November 2008
- [17] Flynn, H.; Bradford, T. "Polysilicon – Supply, Demand & Implications for the PV Industry" Studie des Prometheus Institute for Sustainable Development; 2005
- [18] Woditsch, Peter; Koch, Wolfgang "Solar grade silicon feedstock supply for PV industry" Solar Energy Materials & Solar Cells; 2002; Heft: 72; S. 11–26 doi:10.1016/S0927-0248(01)00146-5.
- [19] Braga, A. F. B.; Moreira, S. P.; Zampieri, P. R.; Bacchin, J. M. G.; Mei, P. R. "New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review" Solar Energy Materials & Solar Cells; 2008; Band 92; S. 418–424.
- [20] Fawer, Matthias "Solarenergie 2007 – Der Höhenflug der Solarindustrie hält an "Nachhaltigkeitsstudie des Bankhauses Sarasin, November 2007 <http://www.sarasin.ch>
- [21] Luque, Antonio; Hegedus, Steven S. "Handbook of photovoltaic science and engineering". 2005; Wiley; ISBN: 0471491969
- [22] Bathey, B. R.; Cretella, M. C. "Review Solar-Grade Silicon" Journal of Materials Science; 1982; Band: 17; S. 3077–3096.
- [23] Överlid, E.; Geerlings, B.; Waernes, A.; Raaneess, O.; Solheim, I. et al. „Solar Grade Silicon by a Direct Metallurgical Process“ Silicon for the Chemical Industry VIII; Trondheim, Norwegen; 12-16. Juni 2006
- [24] Zulehner, W. "Historical overview of silicon crystal pulling development" Materials Science & Engineering B; 2000; Band 73; S. 7–15.
- [25] Khattak, C. P.; Joyce, D. B.; Schmid, F. „Production of Solar Grade (SoG) Silicon by Refining Liquid Metallurgical Grade (MG Silicon)“ Final Report April 19, 2001; Studie der Crystal Systems, Inc. gesponsert durch NREL National Renewable Energy Laboratory (U.S. Department of Energy)
- [26] Ridderbusch, Maik „Raffination von Silizium aus Schleischlämmen“ Diplomarbeit des IME Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen; 29.12.2006
- [27] Warabisako, Terunori; Saitoh, Tadashi; Kuroda, Ekyo; Itoh, Haruo et al. "Efficient Solar Cells from Metallurgical-Grade Silicon" Japanese Journal of Applied Physics.; 1980; Band 19; Heft 19-1 Supplement; S. 539–544.
- [28] Kuroda, Ekyo; Saitoh, Tadashi "Growth and Characterization of Polycrystalline Silicon Ingots from Metallurgical Grade Source Material" Journal of Crystal Growth; 1979; Band 47; Heft 2; S. 251–260.

- [29] Pizzini, Sergio "Solar Grade Silicon as a Potential Candidate Material for low-cost Terrestrial Solar Cells" *Solar Energy Materials*; 1982; Band. 6; S. 253–297.
- [30] Morita, K.; Miki, T. "Thermodynamics of solar-grade-silicon refining" *Intermetallics*; 2003; Band 11, S. 1111–1117.
- [31] Santos, I.C.; Goncalves, A.P.; Silva Santos, C. et al. "Purification of Metallurgical Grade Silicon by Acid Leaching" *Hydrometallurgy*; 1990; Band 23; S. 237–246.
- [32] Chu, T.L.; Chu, Shirley S. "Partial Purification of Metallurgical Silicon by Acid Extraction" *Journal of the Electrochemical Society*; 1983; Band 130; Heft 2; S. 455–457.
- [33] Juneja, J.M.; Mukherjee, T.K. "A Study Of The Purification Of Metallurgical Grade Silicon" *Hydrometallurgy*; 1986; Band 16; Heft 1; S. 69–75.
- [34] Dietl, J. "Hydrometallurgical Purification of Metallurgicalgrade Silicon" *Solar Cells*; 1983; Band 10; S. 145–154.
- [35] Obinata, Ichiji; Komatsu, Noboru "Method of Refining Silicon by Alloying" *The Science reports of the Reseach Institutes*; 1957; Tōhoku University; Band 9; S. 118–130.
- [36] Gumaste, J.L.; Mohanty, B.C.; Galgali, R.K. et al. "Solvent refining of metallurgical grade silicon" *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 1987; Heft 16; S. 289–296
- [37] Elwell, D.; Rao, Gopalakrishna M. "Electrolytic Production of Silicon" *Journal of Applied Electrochemistry*; 1988; Band: 18; S. 15–22
- [38] Barakat, D. et al., "Method of producing silicon and electrolytic cell therefor" *Patentschrift US 3405043*
- [39] Monnier, R. et al., "Refining of silicon and germanium" *Patentschrift US 3254010*
- [40] Liaw, H. M.; Secco D'Aragona, F. "Purification of metallurgical-grade Silicon by slagging and impurity redistribution" *Solar Cells*; 1983; Band 10; Heft 2; S. 109–118
- [41] Galgali, R.K.; Mohanty, B.C.; Gunmaste, J.L.; Syamaprasad, U. et al. "Studies on slag refining and directional solidification in the purification of silicon" *Solar Energy Materials*; 1987; Band 16; S. 297–307.
- [42] Weiss, Torsten; Schwerdtfeger, Klaus "Chemical Equilibria between Silicon and Slag Melts" *Metallurgical and Materials Transactions B*; 1994; Band 24, Heft 4; S. 497–504.
- [43] Mellström, R. et al. "Method for the Purification of Slicon" *International Patent WO 89/02415*; 1989

- [44] Amick, James A.; Dismukes, J.P.; Francis, R.W.; Hunt, L. et al. "Improved High-Purity Arc-Furnance Silicon for Solar Cells" *Journal of the Electrochemical Society*; 1985; Band 132, Heft 2; S. 339–345.
- [45] Gribov, B. G.; Zinov'ev, K. V. "Preparation of High-Purity Silicon for Solar Cells" *Inorganic Materials*; 2003; Band 39; Heft 7; S. 775–785.
- [46] Tynyshtykbaev, K. B.; Igibaev, K. T.; Suleev, D. K.; Babich, B. P.; Chernajhovsky, L. V.; Zel'berg, B. I. "Direct carbothermal receiving of Solar Grade Silicon" *Materials Science & Engineering B*; 2006; Band 134; S. 296–302.
- [47] U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey – 2007 Minerals Yearbook: Silica [Advance Release] "November 2008;
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silica/myb1-2007-silic.pdf>
- [48] Noll, Tony, "Minimierung der Chlorgasmenge bei der Spülgasbehandlung von Aluminiumschmelzen" Studienarbeit des IME Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen; Oktober 1996
- [49] Röpenack von, Ingo "Minimierung von Chlorgasemissionen bei der Spülgasraffination von Aluminium" Dissertation des IME Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen; 1997
- [50] Kawase, Y.; Ulbrecht, J. "Formation of drops and bubbles in flowing liquids" *Industrial & Engineering Chemistry - Process Design and Development*; 1981; Band 20, Heft 4; S. 636–640.
- [51] Friedrich, Bernd "Metallurgische Prozesstechnik: Gas–Flüssig Reaktionen" Vorlesungsskript; IME Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen 2007
- [52] Nakamura, Naomichi; Baba, Hiroyuki; Sakaguchi, Yasuhiko; Kato, Yoshiei "Boron Removal in Molten Silicon by a Steam-Added Plasma Melting Method" *Materials Transactions*; 2004; Band 45; Heft 3; S. 858–864.
- [53] Yuge, Noriyoshi; Baba, Hiroyuki; Skaguchi, Y.; Nishikawa, K. et al. "Purification of metallurgical silicon up to solar grade" *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 1994; Band 34; S. 243–250.
- [54] Suzuki, Kichiya; Kumagai, Tomonori; Sano, Nobuo "Removal of Boron from Metallurgical-grade Silicon by Applying the Plasma Treatment" *ISIJ International*; 1992; Band 32; Heft 5; S. 630–634.
- [55] Alemany, C.; Trassy, C.; Pateyron, B.; Li, K.-I.; Delannoy, Y. "Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma" *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 2002; Band 72; S. 41–48.
- [56] Søyland, Anne-Karin "Oxidative refining of carbon and boron from liquid silicon" Dissertation; NTNU Norwegen; Oktober 2004

- [57] Jin, X.; Gao, P.; Wang, D.; Xiaohing, H.; Chen, G. "Electrochemical Preparation of Silicon and Its Alloys from Solid Oxides in Molten Calcium Chloride" *Angewandte Chemie*; 2004; Band 116; S. 751–754.
- [58] Hagen, G. "Silicon deposition from a chloride based melt" *EUCHEM Conference on Molten Salts*; Oxford; 2002
- [59] Nepomnyaschikh, A. I.; Zolotaiko, A. V.; Eliseev, I. A. et al. "New Technology of Refining of Metallurgical Silicon" *Silicon for the Chemical Industry VII*, Band. 7, S. 79–89.
- [60] Wambach, Karsten; Schwirtlich, Ingo, "Verfahren zur Herstellung von Silicium sowie Vorrichtung zu dessen Durchführung" *Patentschrift DE 4128325A1*
- [61] Kurz, G.; Schwirtlich, I.; Gebauer, K., "Verfahren zur kontinuierlichen Raffination von Silicium" *Patentschrift DE 3727646 A1*
- [62] Schwirtlich, Ingo; Lange, Horst; Kannchen, Werner, "Process for refining Silicon and Silicon purified thereby" *Patentschrift US 4837376*
- [63] Chu, T. L.; van der Leeden, G. A.; Yoo, H. I. "Purification and Characterization of Metallurgical Silicon" *Journal of the Electrochemical Society*; 1978; Band 125; Heft 4; S. 661–665.
- [64] Theurer, H. C. "Removal of Boron from Silicon by Hydrogen Water Vapor Treatment" *Journal of Metals*; 1956; S. 1316–1319.
- [65] Khattak, C. P.; Joyce, D. B.; Schmid, F. "A simple process to remove boron from metalurgical grade silicon" *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 2002; Band 74; S. 77–89.
- [66] Mills, Kenneth C.; Courtney, Lee "Thermophysical Properties of Silicon" *ISIJ International*; 2000; Band 40; S. 130–138.
- [67] Huang, Xinming; Togawa, Shinji; Chung, Sang-Ik; Terashima, Kazutaka et al. "Surface tension of a Si melt: influence of oxygen partial pressure" *Journal of Crystal Growth*; 1995; Band 156; S. 52–58.
- [68] Noguchi, R.; Suzuki, Kichiya; Tsukihashi, F.; Sano, N. "Thermodynamics of Boron in a Silicon Melt" *Metallurgical and Materials Transactions B*; 1994; Band 25; S. 903–907.
- [69] Miki, T.; Morita, K.; Sano, N. "Thermodynamic Properties of Aluminium, Magnesium and Calcium in Molten Silicon" *Metallurgical and Materials Transactions B*; 1998; Band 29; Heft 5; S. 1043–1049.
- [70] Miki, T.; Morita, K.; Sano, N. "Thermodynamic Properties of Titanium and Iron in Molten Silicon" *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997; Band 28B; S. 861–867.

- [71] Pires, J. C. S.; Otubo, J.; Braga, A. F. B.; Mei, P. R. "The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting" *Journal of Materials Processing*; 2005; Band 169; S. 16–20.
- [72] Flamant, G.; Kurtcuoglu, V.; Murray, J.; Steinfeld, A. "Purification of metallurgical grade silicon by a solar process" *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 2006; Band 90; S. 2099–2106.
- [73] Krause, Tim, „Voruntersuchung zur Raffination von Silizium mittels Spülgasbehandlung“ Studienarbeit des IME Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen; 28.02.2008
- [74] Evers, J.; Klüfers, P.; Staudigl, R.; Stallhofer, P. „Czochralskis schöpferischer Fehlgriff: ein Meilenstein auf dem Weg in die Gigabit-Ära.“ *Angewandte Chemie*; 2003; Band 115; S. 5862–5877.
- [75] Szekely, Julian "Fluid Flow Phenomena in Metals Processings" New York: Academic Press; 1979; ISBN: 0126808406
- [76] Informationsprospekt Linde AG „Spülgasbehandlung von Metallschmelzen - Pulsationsspülen“ Informationsprospekt der Firma Linde; 2007 <http://www.linde.com> 19.12.2007