

IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE CONTROLO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

NUM PROCESSO DE FUNDIÇÃO POR MODELO EM CERA PERDIDA

ELSA OLIVEIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

LUÍS FILIPE MALHEIROS

ORIENTADOR

PROFESSOR DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS, FEUP

Porto, 4 de setembro de 2022

CANDIDATO	ELSA ADELAIDE DA COSTA OLIVEIRA	CÓDIGO: 201603543
TÍTULO	IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE CONTROLO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NUM PROCESSO DE FUNDIÇÃO POR MODELO EM CERA PERDIDA	
DATA	SETEMBRO DE 2022	
LOCAL	FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO	Sala _ - : h
JÚRI		
PRESIDENTE		DEMM/FEUP
ARGUENTE		/
ORIENTADOR	LUÍS FILIPE MALHEIROS DE FREITAS FERREIRA	DEMM/FEUP

Aos meus quatro pilares.

“May your choices reflect your hopes, not your fears.”

-Nelson Mandela

RESUMO

A quarta revolução industrial catalisou a integração de novas tecnologias, nos processos de fabrico, sustentadas na implementação de interfaces avançadas de interação humana. Neste contexto, a empresa ZOLLERN & Comandita Portugal objetivou a criação de um sistema de controlo e previsão da composição química dos banhos metálicos para o processo de Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica.

A elaboração de ligas distintas, nos mesmos fornos elétricos de indução de cadinho, introduz desvios composicionais nos banhos metálicos amplificados nas fases de transição de liga. Por conseguinte, investigaram-se as suas principais causas indutoras, com base na respetiva caracterização e quantificação, desdobradas na retenção e posterior redissolução de elementos de liga. A metodologia adotada teve como ponto de partida a determinação dos elementos mais permeáveis à ocorrência de desvios composicionais, após a compilação do histórico de produção entre 2021 e 2022 numa base de dados única.

As soluções desenhadas basearam-se no desenvolvimento de modelos preditivos em *Machine Learning*, viabilizando uma estimativa dos teores de Cr e Ni, *i.e.*, dos elementos de liga com representatividade média de 60% no que concerne a análise dos desvios composicionais, com um erro relativo médio de 2,9%.

A experimentação fatorial a dois níveis, como parte integrante das metodologias adotadas, permitiu mensurar a taxa de influência de cada variável na variação dos teores de Cr e Ni nos banhos metálicos, através do estudo multidimensional das respostas. Paralelamente, efetuou-se uma investigação preliminar do efeito da composição química do refratário na ocorrência de desvios composicionais, sustentada numa dimensão amostral reduzida, de carácter experimental.

Considerando o sucesso das operações realizadas, é viável a implementação do modelo desenvolvido em ambiente fabril, podendo a eficácia ser otimizada (e até mesmo aplicada para os restantes elementos de liga) através da automatização do processo de recolha de dados em tempo real. Neste sentido, foram implementadas algumas instruções operacionais fulcrais para a potencialização das ferramentas de análise de dados em algoritmos avançados.

PALAVRAS-CHAVE

Retenção, Redissolução, Revestimento refratário, Banhos metálicos, Potencial químico, Fundição por modelo em cera perdida com carapaça cerâmica, Forno elétrico de indução de cadinho, *Machine Learning*

ABSTRACT

The fourth industrial revolution catalyzed the integration of new technologies in manufacturing processes supported by the implementation of advanced human interaction interfaces. In this context, the manufacturing unit ZOLLERN & Comandita Portugal aimed to create a system to control and predict the chemical composition of the metallic baths prepared in Investment Casting.

The elaboration of distinct alloys, in the same induction furnaces, introduces compositional deviations in the metallic baths, amplified in the moments of alloy transition. Therefore, its main inducing causes were investigated based on the respective characterization and quantification related to the retention and subsequent redissolution of alloying elements. The adopted methodology had as a starting point the determination of the elements most susceptible to compositional deviations, after compiling the production history between 2021 and 2022 in a single database.

The solutions designed were based on the development of predictive models in *Machine Learning*, enabling the determination of the Cr and Ni contents, *i.e.*, the alloying elements with average representativeness of 60% regarding the compositional deviation analysis, with a medium relative error of 2.9%.

The factorial experimentation at two levels, as an integral part of the adopted methodologies, allowed measuring the influence rate of each variable on the variation of the Cr and Ni contents of the metallic baths through the multidimensional study of the responses. In parallel, a preliminary investigation of the effect of the chemical composition of the refractory lining on the occurrence of compositional deviations was carried out, sustained by a reduced sample size of experimental character.

Considering the operations' success, it is feasible to implement the model developed in a manufacturing environment. The effectiveness can be optimized (and even applied to the remaining alloy elements) by automating the data collection process in real-time. Some key operational instructions were implemented to leverage the data analysis tools in advanced algorithms.

KEYWORDS

Retention, Redissolution, Refractory lining, Metallic baths, Chemical potential, Investment Casting, Induction furnace, Machine Learning

AGRADECIMENTOS

A finalização desta Dissertação é o culminar de uma longa jornada de cinco anos de empenho pautado pela dedicação e compromisso.

Revisto-me de gratidão para com os meus quatro sóis: Mãe, Irmão e Avós. Sem os seus conselhos, exemplo e apoio incondicional não estaria aqui hoje. Dirijo também um profundo agradecimento ao João por estar presente e nunca me falhar.

A todos os meus amigos e companheiros desta jornada, com quem criei laços para toda a vida, e à minha restante família, dedico uma forte palavra de apreço e reconhecimento.

À Mariana e à Susana pela amizade, compreensão e momentos de descontração. À Fátima e à Inês pelo carinho e partilha. Ao Miguel pela proteção, dedicação e companheirismo. Ao César e ao Francisco pelos bons exemplos e conselhos.

Gostaria de agradecer ao Professor Luís Filipe Malheiros, na qualidade de Orientador desta Dissertação, pelo apoio e sobretudo pelo desafio que me colocou entre mãos, apelando (novamente) à minha capacidade de aprendizagem, versatilidade e resiliência.

Ao Engenheiro Francisco Oliveira, na qualidade de Coorientador na ZOLLERN & Comandita Portugal, pelo acompanhamento brilhante, confiança depositada e auxílio no meu crescimento profissional.

Ao Engenheiro Virgílio Oliveira, Diretor Geral, e ao Engenheiro Rui Félix, Diretor Técnico da ZOLLERN & Comandita Portugal, agradeço a oportunidade de desenvolver este projeto, em parceria com a *mui nobre* Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

“Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito dos projetos com a referência POCI-01-0247-FEDER-038128 MAGI4.0 Afinação de grão por correntes eletromagnéticas rotativas e tecnologias da indústria 4.0 para a fundição por cera perdida e POCI-01-0247-FEDER-045391 HIPERCAST: Desenvolvimento do processo de cera perdida para a fundição de peças de elevado desempenho cofinanciados pelo Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (COMPETE 2020), através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).”

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional



ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ZOLLERN & COMANDITA PORTUGAL	1
1.2. OBJETIVOS DO PROJETO	2
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	2
2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO.....	3
2.1. FUNDIÇÃO POR MODELO EM CERA PERDIDA COM CARAPAÇA CERÂMICA	3
2.2. FORNOS ELÉTRICOS DE INDUÇÃO DE CADINHO	5
2.3. REVESTIMENTOS REFRATÁRIOS	8
2.4. CONTROLO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS BANHOS METÁLICOS	10
2.5. DIAGRAMA DE <i>ELLINGHAM</i>	12
2.6. POTENCIAL QUÍMICO.....	14
2.7. ELABORAÇÃO DE BANHOS METÁLICOS	15
2.8. DESENHOS DE EXPERIÊNCIAS EM PROCESSOS DE FABRICO.....	16
2.9. <i>MACHINE LEARNING</i>	17
2.10. <i>INDÚSTRIA 4.0</i>	22
3. CASO DE ESTUDO	24
3.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	24
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
4.1. ANÁLISE DAS TRANSIÇÕES DE LIGA	27
4.2. CONTEXTUALIZAÇÃO TERMODINÂMICA	30
4.3. MODELIZAÇÃO DE PROCESSOS	32
4.4. METODOLOGIAS ANALÍTICAS PRIMÁRIAS	34
4.5. DESENVOLVIMENTO DO SIMULADOR DINÂMICO	36
4.6. DESENHOS DE EXPERIÊNCIAS	39
4.7. CADINHOS DE $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	40
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	40
5.1. PARTE I: ANÁLISE DOS ALGORITMOS	40
5.2. PARTE II: DESENHOS DE EXPERIÊNCIAS	48
5.3. CADINHOS DE $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	52
6. CONCLUSÕES	55
6.1. PERSPETIVAS FUTURAS.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
ANEXO I: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS QUE MAIS TRANSITAM PARA GS-20MnCr5	61

ANEXO II: ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS DESVIOS COMPOSICIONAIS DO CR E DO NI - GRUPOS AL E BL⁴..	62
ANEXO III: TESTES ESTATÍSTICOS EFETUADOS PARA A DISTRIBUIÇÃO DOS DESVIOS COMPOSICIONAIS DO CR E DO NI	63
ANEXO IV: MATRIZES DE DESENHO UTILIZADAS NOS DESENHOS DE EXPERIÊNCIAS FATORIAIS	68
ANEXO V: CURVAS DE APRENDIZAGEM DOS ALGORITMOS ML1 E ML2.....	70
ANEXO VI: FUNÇÃO DE CUSTO DO ALGORITMO DL1	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo das etapas do processo de Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica (adaptado de [1]).	5
Figura 2 - Esquema de um forno de indução de cadinho (adaptado de [17]).	6
Figura 3 - Forma metálica utilizada na preparação do revestimento refratário dos FIC.	6
Figura 4 - Esquema de funcionamento de um espectrómetro de emissão ótica (adaptado de [35]).	12
Figura 5 - Diagrama de <i>Ellingham</i> ; adaptado de [41].	14
Figura 6 - Matriz para um DoE fatorial 2^3 (adaptado de [47]).	17
Figura 7 - Comportamento de uma função de custo ideal (adaptado de [49]).	18
Figura 8 - Metodologia de previsão num algoritmo KNN (adaptado de [51]).	19
Figura 9 - <i>Decision Tree</i> em problemas de regressão (adaptado de [49]).	20
Figura 10 - Esquema da estrutura elementar neuronal (adaptado de [54]).	21
Figura 11 - Esquema representativo da ocorrência de retenção e redissolução de elementos de liga na transição de elaboração de liga.	25
Figura 12 - Revestimentos refratários utilizados nos fornos de indução de cadinho na ZCP.	25
Figura 13 - Fluxograma relativo à sequência operacional de fusão na ZCP.	26
Figura 14 - Análise da média dos desvios composicionais por grupo, para cada elemento.	28
Figura 15 - Representação percentual da ordem de grandeza dos desvios composicionais.	29
Figura 16 - Sequenciamento amostral efetuado para validação da hipótese formulada.	29
Figura 17 - Processo adotado para a avaliação do grau de desoxigenação do banho metálico.	32
Figura 18 - Diagrama <i>Black Box</i> representativo da simulação dinâmica para previsão da composição química dos banhos metálicos.	34
Figura 19 - Dispersão inicial das variáveis utilizadas para a previsão da composição química real do banho metálico.	35
Figura 20 - Relação entre as variáveis de controlo nos banhos metálicos e o desvio composicional - (a) Cr; (b) Ni.	36
Figura 21 - Validação cruzada.	37
Figura 22 - Esquematização da rede neuronal desenvolvida.	38
Figura 23 - Metodologia adotada na realização dos DoEs para cada elemento (Cr e Ni).	39
Figura 24 - Distribuição das composições químicas previstas para os diferentes elementos.	43
Figura 25 - Relação gráfica entre Δc e $CQ_{prevista}$.	44
Figura 26 - Esquematização dos modelos preditivos construídos.	45
Figura 27 - Alteração da distribuição dos dados com a filtração (média assinalada nos diagramas).	46
Figura 28 - Distribuição das composições químicas previstas após a aplicação do filtro $[CQ_{prevista} Cr, Ni > 5\%]$.	48
Figura 29 - Resultado da experimentação fatorial a dois níveis (Cr).	48
Figura 30 - Resultado da experimentação fatorial a dois níveis (Ni).	49

Figura 31 - Resultado da experimentação fatorial a dois níveis. $CQ_{prevista}(Cr) = 4,99$; $CQ_{prevista}(Ni) = 5,30$	51
Figura 32 - Relação entre as variáveis de controlo nos banhos metálicos e o desvio composicional - (a) Cr; (b) Ni.....	52
Figura 33 - Projeção das superfícies de resposta de Δc (Cr e Ni).	53
Figura 34 - Evolução de Δc ao longo das 12 transições de liga analisadas.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química (%p) da liga GS-20MnCr5.....	27
Tabela 2 - Transições mais recorrentes para a liga GS-20MnCr5.....	27
Tabela 3 - Potenciais químicos de oxigénio relativos à oxidação de diferentes elementos de liga de aços (para T = 1650 °C) [60,61].....	31
Tabela 4 - Potenciais químicos de oxigénio relativos à aluminotermia e silicotermia do óxido de Cr (III) [60]	31
Tabela 5 - Variáveis alvo de controlo na elaboração de banhos metálicos.....	33
Tabela 6 - Níveis definidos para os diversos fatores na experimentação (relativos ao Cr e ao Ni).....	39
Tabela 7 - Cadinhos de Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ da <i>Magna Industrials</i> [27]	40
Tabela 8 - Métodos de Machine Learning selecionados para cada metodologia	41
Tabela 9 - Métricas de avaliação dos algoritmos ML1, ML2 e DL1: resultados	42
Tabela 10 - Métricas de avaliação dos algoritmos ML3.1 e DL3.1: resultados	45
Tabela 11 - Métricas de avaliação dos algoritmos ML3.2 e DL3.2: resultados	47
Tabela 12 - Taxas de influência calculadas pelo Minitab: nível máximo (+) de $CQ_{prevista}$	50
Tabela 13 - Taxas de influência calculadas pelo <i>Minitab</i> : nível mínimo (-) de $CQ_{prevista}$	51
Tabela 14 - Dados das transições 3 e 4 (Cr e Ni)	54

LISTA DE ABREVIATURAS

CAGR	<i>Compound Annual Growth Rate</i> (Taxa de crescimento anual composta)
DL	<i>Deep Learning</i>
DoEs	<i>Design of Experiments</i> (Desenhos de Experiências)
EAM	Erro Absoluto Médio
EAPM	Erro Absoluto Percentual Médio
EEO	Espetrometria de Emissão Ótica
EQM	Erro Quadrático Médio
FIC	Fornos elétricos de Indução de Cadinho
FMCP	Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica
IoT	<i>Internet of Things</i>
KNN	<i>K-Nearest Neighbors</i>
ML	<i>Machine Learning</i>
MLNS	<i>Machine Learning</i> Não Supervisionado
MLP	<i>Multilayer Perceptron</i>
MLS	<i>Machine Learning</i> Supervisionado
NNs	<i>Neural Networks</i> (Redes neuronais)
ReLU	<i>Rectified Linear Unit</i>
SGD	<i>Stochastic Gradient Descendent</i>
SVC	<i>Support Vector Classifier</i>
ZCP	ZOLLERN & Comandita Portugal
ZGTS	Número interno identificador de cada vazamento

1. INTRODUÇÃO

O presente documento foi redigido no âmbito da Dissertação de Mestrado, proposta pela empresa ZOLLERN & Comandita Portugal, em parceria com o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, intitulada “Implementação de um sistema de controlo da composição química num processo de Fundição por Modelo em Cera Perdida”.

O atual mercado competitivo, movido pela conectividade, inteligência e automação, conduz as empresas a primarem pela excelência organizacional e a procurarem uma gestão eficiente e sustentada, baseada nos pilares da *Indústria 4.0* - interoperabilidade, virtualização dos sistemas de informação, descentralização na tomada de decisões, capacidade de recolha de dados e assistência técnica em tempo real.

A procura incessante pelo sucesso, em sincronia com a revolução tecnológica, tem intensificado a concorrência entre as empresas, a mudança de perceção dos mercados nacionais e internacionais e a necessidade de identificar oportunidades de melhoria com vista à obtenção de vantagens competitivas. Desta forma, as organizações almejam a automatização dos sistemas de controlo, atuando como vetor de mudança no aumento da produtividade, redução de custos e melhoria da qualidade dos seus produtos ou serviços.

Neste contexto, a empresa ZOLLERN & Comandita Portugal pretende desenvolver e implementar um sistema de controlo e previsão da composição química, com o objetivo de melhorar o desempenho operacional na preparação de banhos metálicos, na área da Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica. Ao longo desta Dissertação será explanado, de forma precisa e objetiva, o trabalho subjacente a este projeto, desde a caracterização da situação atual, à estruturação do problema, culminando no desenvolvimento e implementação das soluções desenhadas para a resolução do desafio proposto.

1.1. ZOLLERN & COMANDITA PORTUGAL

A ZOLLERN é uma organização multinacional, sediada na Alemanha e fundada em 1708 pela família *Hohenzollern*, pertencente à casa real alemã. Com mais de 300 anos de história em tecnologia e inovação, foi uma das pioneiras, a nível global, na indústria metalúrgica, contando atualmente com mais de 2400 colaboradores distribuídos por 21 subsidiárias na Europa, América do Norte e Ásia. Em Portugal, a ZOLLERN dispõe de uma unidade produtiva na Maia (ZOLLERN & Comandita Portugal - ZCP), fundada em 1990, especializada na tecnologia de Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica, produzindo componentes para os setores energético, automóvel, aeroespacial, naval, aeronáutico e médico.

Em constante crescimento desde a sua fundação, a ZCP conta com mais de 250 colaboradores, produzindo ligas ferrosas, de Co-Cr e superligas de Ni. A nível de

características técnicas, a ZCP produz componentes cuja massa oscila entre 1 g e 15 kg, em lotes de dimensão variável (5 a 100 000 peças).

1.2. OBJETIVOS DO PROJETO

No âmbito do enquadramento das organizações nos padrões da *Indústria 4.0*, pretende-se desenvolver um sistema de controlo e preditivo da composição química dos banhos metálicos elaborados no setor da fusão da ZCP. A variabilidade, a nível composicional, destes banhos é predominantemente justificada pela retenção de elementos de liga no revestimento refratário dos fornos e subsequente redissolução. Assim, foram propostos os seguintes objetivos para o projeto:

- Compreensão dos fenómenos de retenção e redissolução de elementos de liga como fonte de variabilidade da composição química dos banhos metálicos;
- Estudo do método de cálculo de cargas dos fornos de indução e seu ajuste devido à utilização do simulador estático, previamente desenvolvido pela organização;
- Identificação dos elementos químicos mais permeáveis à ocorrência de retenção no revestimento refratário e respetiva contextualização termodinâmica;
- Desenvolvimento e implementação de um simulador dinâmico preditivo da composição química dos banhos metálicos:
 - Diferenciação dos fenómenos de retenção e redissolução de elementos de liga na previsão das composições químicas;
 - Sinalização e quantificação da influência das variáveis mais críticas conexas com a retenção e redissolução de elementos de liga;
 - Determinação das taxas de erro afetas à previsão do teor de cada elemento;
- Avaliação preliminar da relação entre a composição química do revestimento refratário e a ocorrência de desvios composicionais nos banhos metálicos.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente Dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos. No primeiro capítulo, de índole introdutória, é realizada uma contextualização do projeto e da organização, definindo-se os principais objetivos a alcançar e as abordagens selecionadas. O segundo capítulo, dedicado à revisão da literatura, pretende expor as ferramentas teóricas fundamentais para a investigação concretizada, sustentando as metodologias práticas seguidas. No terceiro capítulo, é estruturado o conflito precursor do caso de estudo, no contexto da organização, descrevendo a situação de partida e as práticas internas adotadas. No quarto capítulo, é enumerado o procedimento experimental utilizado como referencial de implementação das soluções desenhadas. O quinto capítulo reúne os resultados e a respetiva discussão, com base em métricas de avaliação previamente definidas. O último capítulo apresenta as conclusões do projeto e propostas de desafios futuros.

2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

Esta secção destina-se à contextualização e ao enquadramento teórico das referências utilizadas para o desenvolvimento da Dissertação.

2.1. FUNDIÇÃO POR MODELO EM CERA PERDIDA COM CARAPAÇA CERÂMICA

O processo de Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica (FMCP) assume uma posição de destaque no âmbito das tecnologias de fundição. A produção eficiente e económica de componentes complexos com elevada(o) precisão geométrica, dimensional e acabamento superficial diminui o desperdício de material e energia, sem exigência de grandes operações subsequentes de maquinagem [1, 2]. A FMCP rege-se segundo o conceito industrial “*near-net shape*”, fabricando componentes com a forma próxima da final, numa vasta gama de ligas aplicadas na indústria aeronáutica, médica, automóvel, entre outras [3, 4].

Este processo apresenta, no entanto, limitações a nível de custos e produtividade, resultado da complexidade das diferentes etapas de fabrico, bem como dos respetivos equipamentos, sendo adequado para volumes de produção não muito elevados. Estas limitações são suplantadas, contudo, pelo elevado valor acrescentado dos fundidos produzidos [3, 4].

A dimensão do mercado da FMCP foi avaliada, no ano de 2019, de acordo com o “*Global Investment Casting Market Share Report*” [5], em 16,63 mil milhões USD, com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 2,8% entre 2020 e 2027. Esta expansão tem por base o desenvolvimento de componentes avançados em três principais segmentos: indústria aeronáutica, que se encontra em recuperação após o período pandémico associado à COVID-19, e soluções para as indústrias da energia e do armamento. Prevê-se ainda que este último providencie algum crescimento face às tensões fronteiriças crescentes.

As etapas inerentes à FMCP estão sintetizadas na Figura 1. O processo inicia-se com o fabrico de um molde metálico (por eletroerosão, por exemplo) em aço ou Al, destinado à injeção e solidificação de cera na respetiva cavidade moldante. O *design* desta cavidade é projetado em função da geometria do modelo final, considerando a contração térmica da cera através da introdução de tolerâncias dimensionais [6, 7]. As ceras utilizadas na injeção são aditivadas com resinas e plasticizantes para melhoria das propriedades mecânicas, podendo ser agrupadas em várias categorias: cera virgem, solúvel e reciclada. As ceras virgens são utilizadas nos modelos em cera, as solúveis para replicação de cavidades internas da peça (sendo posteriormente dissolvidas numa solução aquosa de carácter ácido), e as recicladas destinam-se à produção do sistema de alimentação e gitagem. A utilização destes materiais em FMCP advém do baixo custo, disponibilidade imediata, baixa viscosidade e elevada lubricidade [8, 9].

Finda a etapa de injeção com a obtenção dos modelos, procede-se à sua colagem ao sistema de alimentação e gitagem numa disposição espacial (a nível de dimensão e

número de modelos por cacho) previamente definida, de forma a não ultrapassar a volumetria dos equipamentos utilizados. Adicionalmente, deve também ser assegurada a posterior descerificação por escoamento, através da ação da gravidade. A etapa de colagem pode ser realizada manualmente, não descurando a motricidade do operador e a atenção ao detalhe.

Segue-se a aplicação de um revestimento para formação da carapaça cerâmica obtida à custa da imersão do cacho numa suspensão argilosa, designada barbotina, onde estão presentes partículas cerâmicas de granulometria diminuta. Este estágio do processo é precedido por uma limpeza e ativação da superfície do cacho, otimizando a aderência do material cerâmico à cera [7, 10, 11]. As imersões do cacho em barbotina são complementadas com operações de pulverização com partículas de material refratário e posterior secagem (segundo ciclos bem definidos), abrangendo toda a extensão superficial do cacho, com subsequente reprodução dos detalhes do modelo de cera. Os ciclos de imersão, pulverização e secagem (*i.e.*, o número de camadas cerâmicas aplicado) são repetidos até ser atingida a resistência pretendida para a carapaça cerâmica, função da massividade do cacho. A quantidade de material cerâmico depositado irá ditar o comportamento da carapaça a nível de resistência mecânica e térmica, permeabilidade e rugosidade (baixas rugosidades da carapaça preconizam replicações otimizadas dos modelos de cera e, conseqüentemente, melhor acabamento superficial dos fundidos) [6, 11, 12].

Concluída a etapa de fabrico das carapaças cerâmicas, e garantida a respetiva secagem e graus de humidade reduzidos, procede-se à descerificação, em autoclave a elevada temperatura (180 °C) e pressão de trabalho (≤ 9 bar), ficando a operação concluída em aproximadamente 15 minutos. Este processo é particularmente crítico devido às contrações diferenciais que se registam (cera e cerâmico), podendo, em casos extremos, ocorrer a fratura da carapaça. A via para colmatar este problema passa pelo rápido aquecimento do modelo em cera, sob pressão, acelerando a cinética da sua fusão sem risco generalizado de sobreaquecimento do material cerâmico [13]. No final do processo, a cera é removida e recolhida por ação da gravidade num tabuleiro para posterior reutilização.

A etapa seguinte de sinterização das carapaças cerâmicas é realizada num forno rotativo cujo aquecimento se processa pela combustão de um gás natural, atingindo-se temperaturas de 1100 °C. A relevância desta fase do processo, a par da combustão da cera remanescente da etapa anterior, prende-se com o aumento da resistência mecânica das carapaças cerâmicas de forma a suportarem a pressão metalostática inerente ao vazamento e solidificação do metal. Posteriormente, pode ocorrer o encaminhamento direto das carapaças para o vazamento (*i.e.*, imediatamente após a sinterização, aproveitando o seu calor sensível) ou o respetivo armazenamento. Neste último cenário, é fulcral efetuar o seu pré-aquecimento antes do vazamento, minimizando os choques térmicos e a criação de cinéticas de arrefecimento desfavoráveis, sobretudo em secções mais finas dos fundidos. Alarga-se assim o espectro de geometrias passíveis de serem produzidas por FMCP, nomeadamente a nível da respetiva espessura [3, 4, 13, 14].

A fusão engloba a elaboração de banhos metálicos em fornos elétricos de indução de cadinho, a partir de matéria-prima virgem e de retornos (habitualmente sistemas de alimentação e gitagem de peças produzidas em vazamentos anteriores). O tipo de forno supracitado está amplamente difundido na indústria de fundição uma vez que o seu funcionamento é mais flexível, fácil e económico, permitindo cargas na gama de 8-400 kg. Associado à fusão, está o vazamento do banho metálico (por gravidade) para o interior da carapaça cerâmica, podendo este decorrer à pressão atmosférica ou sob vácuo, com subsequente arrefecimento e solidificação dos fundidos [14].

Seguidamente, tem lugar o abate da carapaça cerâmica por ação mecânica (martelo pneumático vibratório) ou química (azoto líquido), a separação dos componentes do sistema de alimentação e gitagem (por corte com disco abrasivo) e a realização de eventuais tratamentos térmicos e acabamentos superficiais. O processo encerra com o controlo da qualidade dos fundidos, com base em ensaios não destrutivos (inspeção visual, líquidos penetrantes, radiografias, entre outros) [15].

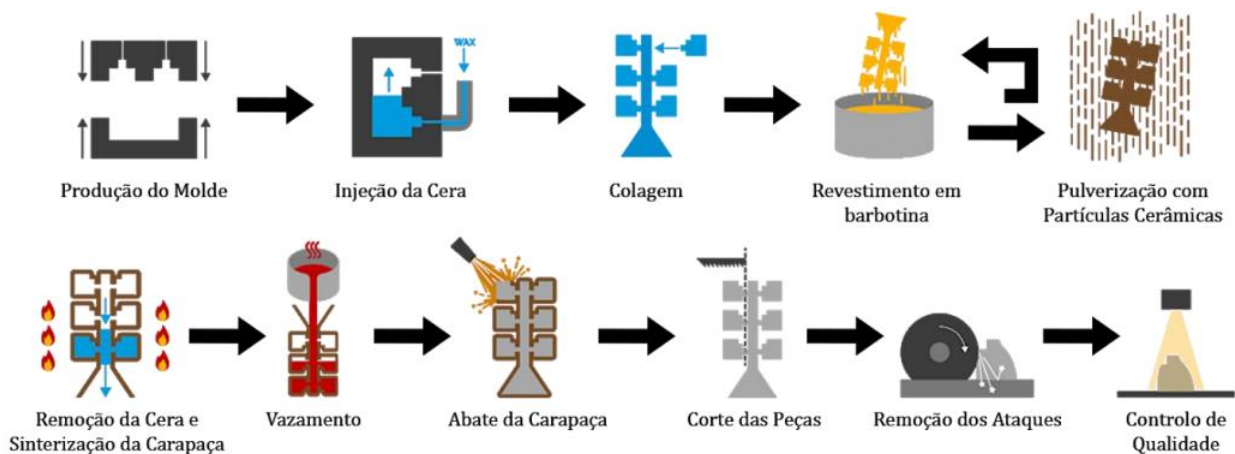


Figura 1 - Esquema representativo das etapas do processo de Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica (adaptado de [1]).

2.2. FORNOS ELÉTRICOS DE INDUÇÃO DE CADINHO

A ZOLLERN & Comandita Portugal (ZCP) elabora diariamente um número considerável de ligas, socorrendo-se de fornos elétricos de indução sem núcleo magnético, comumente designados por fornos de indução de cadinho (FIC), conforme representado na Figura 2. Compreender integralmente o funcionamento e a interação entre os componentes do forno, o banho metálico e a escória gerada torna-se fundamental no âmbito do desenvolvimento desta Dissertação, justificando a relevância deste subcapítulo.

Os corpos dos FIC são constituídos por uma bobina cilíndrica de cobre refrigerada por água, que circula no seu interior, em circuito fechado. Acoplados às bobinas, estão presentes uns dispositivos auxiliares, intitulados “*magnetic yokes*”, que direcionam o campo magnético para a carga metálica. Situado entre a bobina e o seu interior, está presente o revestimento refratário da base e paredes do forno. Este revestimento cerâmico é sinterizado à temperatura de preparação das cargas metálicas. Na parte

superior do forno, encontra-se o refratário que compõe a gola e a bica, sendo esta zona frequentemente designada por “*pouring spot*”. Aos FIC está associado, habitualmente, um sistema hidráulico de basculamento que otimiza a transferência do metal líquido quer para uma colher de vazamento, quer diretamente para a carapaça cerâmica [16, 17] .

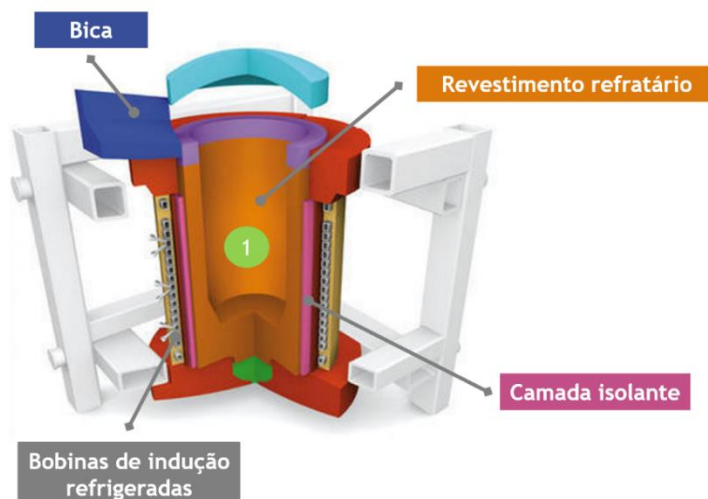


Figura 2 - Esquema de um forno de indução de cadinho (adaptado de [17]).

Neste tipo de equipamentos, o banho metálico é habitualmente preparado no interior de um cadinho metálico em aço (frequentemente designado por “*forma*” - Figura 3) que, na maior parte dos casos, funde no decorrer da sinterização do revestimento refratário (zona 1 - Figura 2). Aqui, a massa de Fe incorporada no banho, proveniente da fusão supracitada, é previamente contabilizada no balanço de massas. Alternativamente, podem ser utilizados cadinhos cerâmicos. Neste cenário, não ocorre fusão da cavidade onde é preparada a carga metálica, verificando-se apenas a respetiva sinterização [18].



Figura 3 - Forma metálica utilizada na preparação do revestimento refratário dos FIC.

Os FIC são utilizados principalmente para a fusão e elaboração de cargas metálicas ferrosas e não-ferrosas. O seu princípio de funcionamento assenta na passagem de uma corrente elétrica alternada pela bobina, que circunda o cadinho e a carga a fundir, com subsequente formação de um campo magnético oscilante. Este, por sua vez, penetra na carga e gera correntes de *Eddy*. O calor originado é função da resistência da carga metálica à passagem dos eletrões, promovendo o progressivo aquecimento e fusão, caso a magnitude da energia térmica formada por efeito de *Joule* seja suficientemente elevada [19, 20].

A utilização de FIC na preparação de banhos metálicos é tida como um avanço tecnológico, permitindo um controlo da temperatura, da composição química e da agitação do banho. A interação das correntes induzidas (*Eddy*) com o campo magnético resulta na formação de forças eletromagnéticas, às quais se atribuem a designação “forças de *Lorentz*”. A relevância da sua existência prende-se com o facto de criarem um fluxo de transporte de massa e calor, preconizando uma agitação adequada do banho, com subsequente homogeneização da sua temperatura e composição química. Estas transferências de matéria melhoram os rendimentos de adição de elementos de liga menos densos, por oposição à força hidrostática de impulsão, o que possibilita a respetiva deslocação para o seio do banho. Paralelamente, permite a decantação de inclusões não metálicas em suspensão [19, 21].

A elevada eficiência elétrica e metalúrgica característica dos FIC é conseguida através da otimização do *design* do equipamento, da frequência e da potência de operação. Atualmente, é passível de se atingir uma eficiência elétrica superior a 90%, no que concerne a preparação de banhos metálicos ferrosos, resultado da inversão dos domínios magnéticos registada até se atingir o ponto de *Curie*, a aproximadamente 770 °C. No caso da fusão de ligas não-ferrosas, a eficiência elétrica sofre um decréscimo, situando-se no intervalo de 50 a 70% [19, 20].

Os FIC podem ser alimentados em praticamente todas as frequências; porém, a maioria dos equipamentos opera numa gama média, *i.e.*, na gama 150-1000 Hz, no caso de matérias ferrosas [19]. A fusão de cargas metálicas a baixas frequências aumenta a agitação do banho metálico, em detrimento da potência. Para operações de fusão realizadas a baixas frequências, esta última deve ser controlada de forma a não criar um fluxo turbulento de metal líquido, resultante de uma agitação excessiva, com consequências a nível da erosão do refratário e possível transbordo do banho. Em oposição, a utilização de elevadas frequências preconiza taxas de fusão mais elevadas; contudo, provoca heterogeneidades no que diz respeito à distribuição do campo eletromagnético pelo banho metálico - efeito pelicular. Assim, a correta articulação entre a frequência e a potência permite a obtenção de banhos metálicos adequadamente homogeneizados, a nível de composição química e temperatura [16, 17, 19-21].

Um outro parâmetro que deve ser analisado e controlado na preparação de banhos metálicos é o menisco associado à fusão, resultado da atuação das forças de *Lorentz*. A formação de um menisco, neste contexto, provém do afastamento do metal líquido das

paredes refratárias do forno. A sua altura, h_m , considerando a referência axial central, pode ser expressa pela Equação 1 [19, 22].

$$h_m = K \frac{P_m}{\sqrt{f}} \quad (1)$$

onde P_m é a potência aplicada à carga metálica, f a frequência e K uma constante que depende da composição química do banho metálico, da geometria do forno e também do nível de enchimento do cadinho.

Como referido anteriormente, monitorizar a altura do menisco é fundamental, pois quanto maior for este parâmetro, maior será a área superficial do banho exposta à atmosfera envolvente e, como tal, assistir-se-á a uma taxa de oxidação superior [19, 22].

2.3. REVESTIMENTOS REFRACTÁRIOS

O revestimento refratário é um dos componentes de capital importância nos FIC com influência direta no funcionamento, segurança e rendimento energético do equipamento, sendo sinterizado no âmbito da preparação das cargas metálicas. O seu desempenho assenta num conjunto de requisitos particulares intrínsecos à fusão: **paredes finas**, para garantia de uma elevada eficiência elétrica; **resistência à penetração do banho metálico**, de modo a prevenir a ocorrência de curtos-circuitos por contacto direto com a bobina; **alta durabilidade a nível de desgaste mecânico e químico**, para suportar a agitação contínua do banho metálico; **facilidade de remoção**, sem introdução de danos estruturais na bobina do forno, e **inércia** no que concerne a interação com o banho metálico. A seleção dos componentes do refratário é determinada pelas características do processo - composição química das ligas a elaborar, temperatura e ciclos de carregamento. Previamente ao seu fornecimento, os refratários são testados, ao abrigo de referências normativas, para avaliação dos parâmetros mais relevantes que condicionam o seu tempo de vida útil, tais como a densidade, porosidade, refratariedade, expansão térmica e resistência ao choque térmico. A classificação mais comum dos refratários utilizados como revestimentos dos FIC, do ponto de vista químico, é efetuada de acordo com o respetivo componente cerâmico maioritário - **ácidos**, quando constituídos maioritariamente por SiO_2 , **neutros**, quando constituídos maioritariamente por Al_2O_3 , e **básicos**, quando constituídos maioritariamente por MgO [23-25].

2.3.1. REFRATÁRIOS ÁCIDOS À BASE DE SiO_2

A nível de composição química, os refratários ácidos apresentam um teor de SiO_2 superior a 93%, utilizando-se ácido bórico como agente sinterizante (0,3 a 2% em peso). O seu baixo custo aliado ao carácter inerte, no que diz respeito a reações com escórias ácidas, torna-o apto para a fusão de ligas ferrosas. No decorrer da sinterização do refratário, em virtude das elevadas temperaturas aplicadas para a fusão de cargas metálicas, verifica-se uma reação entre o agente sinterizante e a SiO_2 , originando um borossilicato, constituinte eutético com uma baixa temperatura de fusão - 700 °C. Deste

modo, a sinterização processa-se em fase líquida, promovendo a ligação entre os grãos de SiO_2 . A contração inerente à sinterização é compensada pelas transformações alotrópicas irreversíveis da SiO_2 em estruturas monolíticas, que culminam com a formação de tridimite (a partir dos 870 °C) e de cristobalite (a partir dos 1000 °C). Estas reações são acompanhadas por fenómenos de expansão volumétrica (aproximadamente 16%), que diminuem significativamente o risco de fissuração, garantindo a integridade dos revestimentos [23-26].

A transformação da SiO_2 em cristobalite é maioritariamente responsável pela criação de um gradiente de sinterização a partir dos 1450 °C, uma vez que a formação de tridimite é cineticamente limitada. De facto, a transformação da SiO_2 em cristobalite progride tão rápido que, juntamente com o borossilicato, promove a formação de uma espessa camada de refratário já sinterizado, de baixa viscosidade, que contacta com o banho metálico. O gradiente de sinterização criado impede a penetração do banho metálico no refratário e atenua o efeito das diferenças de temperatura associadas a um carregamento descontínuo, protegendo a bobina do forno de possíveis danos estruturais [25, 26].

2.3.2. REFRATÁRIOS NEUTROS À BASE DE MASSAS FORMADORAS DE ESPINELA

Singularmente, no caso da produção de aços, é relevante a utilização de refratários à base de massas secas formadoras de espinela, respondendo de forma célere às exigências a nível de durabilidade química e refratariedade (até 1750 °C). Estes revestimentos são caracterizados por uma estabilidade térmica favorável e baixa tendência para a infiltração de metal. A espinela é um óxido complexo de MgO e Al_2O_3 (MgAl_2O_4) formado no decorrer da sinterização do refratário, provocando uma expansão volumétrica de 7,9%. Esta expansão compensa a contração registada a 1200 °C, inerente ao processo de sinterização, ocorrendo uma densificação semelhante à registada para os refratários ácidos à base de SiO_2 . A conjugação destas propriedades físicas e químicas confere a estes revestimentos as características supracitadas, razão pela qual se utilizam nos fornos da ZCP para as suas produções diárias [25].

2.3.3. CADINHOS REFRATÁRIOS NEUTROS À BASE DE Cr_2O_3 - Al_2O_3

Os cadinhos de Cr_2O_3 - Al_2O_3 são uma alternativa viável para os FIC, estando aptos para fusões atmosféricas até 1800 °C [27]. A sua composição química nominal (% em peso) inclui: Al_2O_3 (85-95%), SiO_2 (< 9%) e Cr_2O_3 (< 5%). A adição de Cr_2O_3 à Al_2O_3 otimiza a resistência ao ataque químico por parte das escórias ferrosas ácidas, com subsequente aumento do tempo de vida útil do refratário do forno. Propriedades como a resistência ao desgaste e ao choque térmico são também melhoradas em virtude da baixa solubilidade do Cr_2O_3 nas escórias formadas [28-30]. A difusão deste entre os grãos de Al_2O_3 na sinterização viabiliza, simultaneamente, a formação de uma solução sólida de Al_2O_3 - Cr_2O_3 , que otimiza a resistência ao ataque químico [31]. No contexto fabril da ZCP, o emprego destes cadinhos nos FIC permitiu a realização de transições de ligas de Co para ligas de Ni e ferrosas, sem recurso a etapas intermédias e custosas de “lavagem” do refratário, com

baixas taxas de retenção de elementos de liga. O efeito a nível da incorporação de inclusões nos banhos metálicos é também notório, registando-se uma diminuição de 50%. Assim, é maximizada a produtividade dos fornos (21 cargas por revestimento) e a durabilidade do cerâmico (melhoria quantificada em 80%). As principais desvantagens destes refratários prendem-se com a dificuldade em atingir a densidade teórica, aquando da sinterização, bem como a respetiva contraindicação para fusões em vácuo [27, 28].

2.3.4. DESGASTE DO REVESTIMENTO REFRATÁRIO

Os materiais que incorporam os refratários dos FIC são expostos a fenómenos de ataques químicos intensos provocados pelo contacto com o metal líquido e com a escória. Estas reações, potenciadas pelas elevadas temperaturas, reduzem acentuadamente a vida útil do revestimento refratário do forno, induzindo potenciais variações na composição química do banho metálico. Os produtos de reação daí resultantes constituem fontes de inclusões daníficas para a qualidade final dos fundidos produzidos [32]. Liang *et al.* [33], por sua vez, concluíram que a corrosão de Al_2O_3 e MgO presente nos refratários aumenta o teor de inclusões e de oxigénio nos banhos metálicos. Wang *et al.* [32], no seguimento dos trabalhos anteriores, epilogam que a Al_2O_3 presente nos refratários é ativamente dissolvida pelas escórias o que provoca a diminuição da espessura do refratário, em casos extremos. Os autores [32] defendem ainda que, apesar da existência de uma fase líquida (*i.e.*, o banho metálico), a taxa de penetração da escória no refratário decresce à medida que se depositam óxidos na interface, com influência direta sobre a composição química dos banhos.

2.4. CONTROLO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS BANHOS METÁLICOS

O controlo da composição química, ao longo da elaboração do banho metálico, é um dos procedimentos basilares na tecnologia de fundição. Esta variável tem a si associado um elevado grau de afetação no que diz respeito à microestrutura e propriedades mecânicas dos fundidos produzidos.

Na ZCP, existem dois grupos de referências quanto à exigência da composição química dos componentes vazados: referências **externas**, ditadas pelo cliente, e **internas**, estipuladas pela própria empresa. As referências internas são mais restritivas, a nível de oscilação da composição química, face às externas. Assim, um banho metálico que origine fundidos de composição fora dos limites internos estipulados pode ainda ser validado pelo cliente, sendo, no entanto, rotulado internamente com um desvio percentual devidamente quantificado.

A principal causa responsável pela ocorrência de desvios na composição tem por base a retenção de elementos de liga nas paredes refratárias do forno de ligas anteriormente processadas e posterior redissolução (particularmente crítico em momentos de transição de liga). Existem, contudo, causas secundárias tais como a perda de elementos químicos por desvanecimento ao longo da fusão (oxidação e volatilização) e oxidação dos retornos durante o seu armazenamento. Esta última causa é mitigada através

da realização de operações frequentes de limpeza introduzidas nas atividades de logística do armazém. É importante realçar que os retornos são separados por liga e, caso apresentem uma composição química diferente da estipulada pelos critérios internos, procede-se ao seu isolamento em lotes especiais para acertos pósteros de composição química dos banhos metálicos, se necessário. De forma a minimizar a taxa de refugo resultante dos produtos não conformes, está implementado na ZCP um protocolo interno de realização de análises químicas na etapa de fusão. Assim, torna-se possível aferir a composição química precisa através de técnicas expeditas, como é o caso da Espetrometria de Emissão Ótica.

2.4.1. **ESPETROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA**

Espetrometria de Emissão Ótica (EEO) é uma técnica analítica utilizada para determinação da composição elementar, consideravelmente difundida na indústria metalúrgica dada a sua versatilidade, precisão e facilidade de operação. A representação esquemática de um espectrómetro de emissão ótica encontra-se patente na Figura 4. Este método tem por base a avaliação dos espectros associados aos fenómenos de absorção e emissão de radiação por parte dos átomos dos elementos presentes na amostra em análise. No contexto da ZCP, a EEO é utilizada para determinação do teor dos diferentes elementos presentes nos banhos metálicos preparados, viabilizando uma resposta rápida e precisa [34, 35].

O seu princípio de funcionamento baseia-se na excitação atómica de elementos químicos por uma fonte emissora de radiação energética, assegurada por uma faísca ou um arco elétrico. Quando a radiação proveniente da descarga elétrica interage com os átomos, parte dos seus eletrões de valência (de menor energia de ionização) são excitados e deslocam-se para níveis energéticos superiores, deixando o átomo altamente instável. Para colmatar as lacunas criadas, os eletrões regressam ao estado fundamental, emitindo radiação de comprimento de onda característico do elemento em questão. A monitorização destes fenómenos de emissão e absorção de radiação intermitentes é conseguida através de um sistema ótico de deteção que, após o tratamento informático dos resultados, fornece como *output* a concentração elementar. Esta é proporcional à intensidade de cada comprimento de onda registado, sendo interpolada a partir de curvas de calibração obtidas de amostras padrão certificadas, de concentração bem definida [34-36].

Na área das análises metalúrgicas, a fonte de excitação atómica mais utilizada é a faísca, sendo aplicada uma elevada diferença de potencial entre um eletrodo de tungsténio (ânodo) e a amostra no estado sólido (cátodo). O equipamento de análise apresenta um mecanismo eletrónico próprio de estabilização da faísca para garantir a precisão dos resultados. Para tal, efetua uma pré-descarga elétrica antes da realização da leitura, numa atmosfera inerte de argon. Este ajuste permite uma maior reprodutibilidade do ensaio com redução significativa da área de queima [37].

A nível de aplicabilidade, é importante realçar que elementos leves como o N, H, O e gases nobres não são identificados em EEO. Os limites de deteção nesta técnica são

baixos, albergando medições de concentrações mínimas entre 10 e 50 ppm, com erros relativos de 1 a 3%. Existem alguns requisitos dimensionais e estruturais das amostras analisadas: estas devem ter, no mínimo, 25 mm de diâmetro bem como uma superfície plana e devidamente retificada [35].

No caso da ZCP, a amostra provém do vazamento de uma pequena porção do banho metálico, isenta de escória, para um molde de cobre. Após solidificação, obtém-se uma patela com aproximadamente 4 cm de diâmetro e 1 cm de altura. A amostra é enviada de imediato do setor da fusão para o laboratório, através de um mecanismo de transporte direto. Estas amostras são sujeitas a processos metalográficos de retificação da superfície, assegurando um elevado grau de planeza.

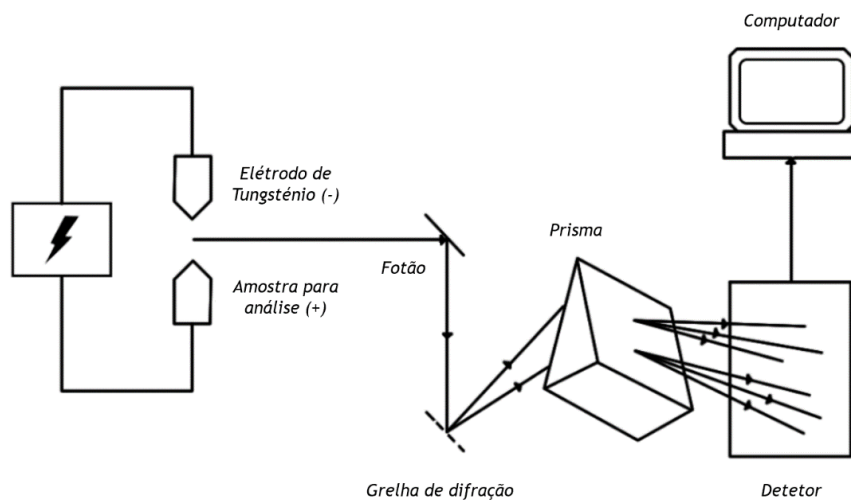


Figura 4 - Esquema de funcionamento de um espectrómetro de emissão ótica (adaptado de [35]).

2.5. DIAGRAMA DE ELLINGHAM

O diagrama de *Ellingham* (Figura 5) representa, para um determinado tipo de composto químico (óxidos, sulfuretos, nitretos, carbonetos, entre outros), a energia livre de *Gibbs* padrão (G°) associada à formação desse composto, em função da temperatura. Este parâmetro mensura a força motriz termodinâmica relacionada com a espontaneidade da reação [38].

Habitualmente, e no âmbito da elaboração de banhos metálicos, é comum analisar-se o diagrama relativo às reações de oxidação. Negligenciando as variações de entalpia e entropia padrão de formação de cada composto com a temperatura, o diagrama caracteriza-se por um conjunto de segmentos de reta que representam a seguinte relação [39]:

$$G^\circ = H^\circ - TS^\circ \quad (2)$$

onde H° representa a entalpia, S° a entropia e T a temperatura absoluta do sistema.

Os equilíbrios químicos são habitualmente reportados a 1 mole de O_2 de forma a potenciar a análise expedita do seu potencial químico e, consequentemente, a viabilidade de ocorrência de uma dada reação de oxidação.

É importante ter em consideração que o diagrama de *Ellingham* está circunscrito, unicamente, ao estado de equilíbrio termodinâmico. Assim, não engloba quaisquer aspetos associados à cinética das reações nem às atividades dos reagentes e dos produtos da reação. Contudo, não deixa de ser uma ferramenta indispensável para a avaliação da afinidade dos vários elementos químicos com o oxigénio, determinante para a sequência de carregamento das diferentes matérias-primas no forno [38, 40].

O posicionamento do segmento de reta no diagrama estabelece, de certa forma, a estabilidade do óxido formado, em função da temperatura. Assim, quanto mais próximo do topo do diagrama as reações se situarem (considerando que no extremo superior $G^\circ = 0$), mais instáveis serão os óxidos formados, aumentando, sincronamente, a respetiva capacidade de redução. A afinidade dos metais para com o oxigénio aumenta à medida que nos deslocamos para a parte inferior do diagrama, diminuindo a facilidade de redução dos óxidos formados [40, 41].

Uma das grandes valências do diagrama de *Ellingham* relaciona-se com a avaliação do poder redutor de um metal relativamente aos óxidos formados para condições de equilíbrio. Deste modo, para uma dada temperatura, um elemento metálico tem a capacidade de reduzir todos os óxidos cujos segmentos de reta representativos das reações de oxidação se situem acima do seu [38, 40, 41]. Através do diagrama de *Ellingham* é ainda possível estimar qual a pressão parcial de oxigénio de equilíbrio (p_{eqO_2}) no sistema metal-óxido. Assim, se a pressão parcial de oxigénio for superior à de equilíbrio, haverá oxidação, ao passo que, em condições inversas, a reação de redução é favorecida [40, 41].

A sequência de adição de elementos de liga no forno rege-se pela análise da sua reatividade expressa pelo diagrama de *Ellingham*. Idealmente, os elementos de maior afinidade química para com o oxigénio deverão ser os últimos na sequência de carregamento, preconizando banhos metálicos de maior fluidez e baixa taxa de incorporação de inclusões não metálicas. Deste modo, as cargas são adicionadas segundo uma ordem crescente do seu potencial químico de oxigénio nas respetivas reações de oxidação. As inclusões não metálicas são, na maioria das vezes, daníficas para as propriedades mecânicas finais dos fundidos; contudo, quando o produto da desoxigenação é fino, há um aumento do potencial de nucleação heterogénea, gerando, após solidificação, uma microestrutura de grão refinado, de maior resistência mecânica [38].

Na Figura 5, encontram-se devidamente destacadas as retas representativas das reações de oxidação do Cr e do Ni. Estes elementos, como será exposto no capítulo 4, assumem um papel preponderante nas variações de composição química dos banhos metálicos.

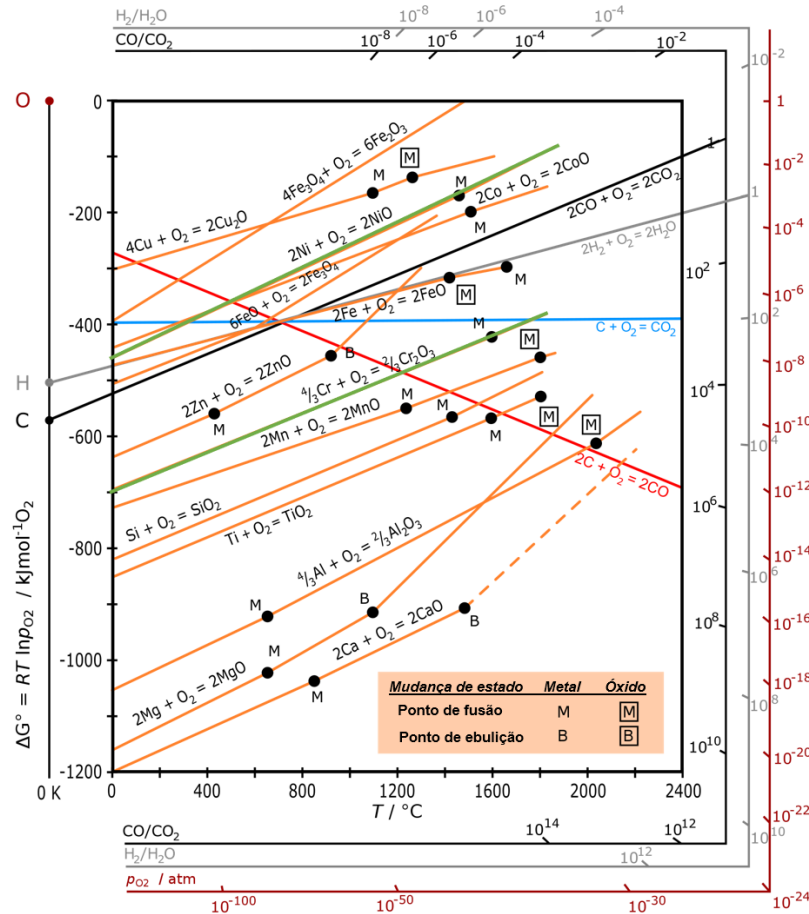


Figura 5 - Diagrama de Ellingham; adaptado de [41].

2.6. POTENCIAL QUÍMICO

O potencial químico (μ), introduzido por Josiah Willard Gibbs, é um conceito termodinâmico que determina a estabilidade de um composto e a respetiva tendência para reagir e formar novas substâncias. À semelhança de todos os potenciais, expressa, do ponto de vista físico, uma quantidade de energia por unidade de matéria, *i.e.*, a energia química (U_c) armazenada numa mole de substância. O potencial químico pode ser expresso, de uma forma simplista, pela seguinte relação [39, 42]:

$$\mu = \frac{U_c}{N} \quad (3)$$

onde N corresponde ao número de moles da substância e U_c à energia livre de Gibbs associada à formação desse composto.

Num sistema constituído pelos componentes i, w e z , o potencial químico de i (Equação 4) corresponde à variação da energia livre de Gibbs para uma adição infinitesimal da espécie i , por cada mole adicionada, mantendo-se constantes a temperatura e pressão do sistema bem como o número de moles dos componentes w e z [43].

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_w,n_z} \quad (4)$$

onde μ_i corresponde ao potencial químico do componente i , ∂G à variação da energia livre de *Gibbs* do sistema resultante da adição de 1 mole da espécie i e n_i ao número de moles dessa mesma espécie.

O potencial químico pode ser expresso, em função da atividade da espécie i (fase condensada), através da seguinte relação [43]:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)^1 \quad (5)$$

onde μ_i° é o potencial químico da espécie i no estado puro, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta do sistema.

Por sua vez, para sistemas condensados, a atividade do componente i (a_i) é calculada a partir da expressão:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (6)$$

onde x_i é a fração molar da espécie i no sistema e γ_i o respetivo fator de atividade de *Raoult*.

Em suma, podemos epilogar as seguintes conclusões relativamente ao binómio potencial químico-energia livre de *Gibbs* [39, 42, 43]:

- O potencial químico de um componente correlaciona a energia livre de *Gibbs* com a dimensão do sistema (expresso normalmente em $kJ.mol^{-1}$);
- A energia livre de *Gibbs* (expressa normalmente em kJ) diz respeito à energia química armazenada num sistema para uma determinada dimensão do sistema;
- O potencial químico de um componente tem relação direta com a respetiva atividade (no caso de fases condensadas), influenciada, por sua vez, pela dimensão do sistema;
- Em situações de equilíbrio, e considerando $N = 1$, a_i assume um valor unitário pelo que $\mu_i = \mu_i^\circ = G^\circ$.

2.7. ELABORAÇÃO DE BANHOS METÁLICOS

A sanidade dos fundidos é função da fração de inclusões e de gases incorporados na etapa prévia de preparação dos banhos metálicos. A par do armazenamento e tratamento adequados, as matérias-primas deverão ser continuamente carregadas visando a minimização da área de superfície do banho exposta aos gases atmosféricos, a temperaturas controladas [44]. O carregamento contínuo das matérias-primas preconiza, portanto, a manutenção do nível de pé de banho (cota do forno) entre vazamentos, com efeitos benéficos na cadência dos processos e durabilidade dos revestimentos refratários.

¹No caso de componentes gasosos, a atividade é substituída pela pressão parcial desse componente no sistema

A incorporação gasosa é também atenuada inversamente à respetiva solubilidade, que aumenta com a temperatura. Por sua vez, a operação segundo o modo descontínuo é comum na produção de ligas distintas, com subsequente intensificação da retenção de elementos químicos no refratário. Tal como anteriormente referido, a carga utilizada nas produções fabris da ZCP engloba metais de elevado grau de pureza, ferro-ligas e retornos internos (lingotes ou aparas) de composição química controlada [44, 45].

2.8. DESENHOS DE EXPERIÊNCIAS EM PROCESSOS DE FABRICO

Desenhos de Experiências (DoEs) é a denominação dada ao conjunto de métodos estatísticos que investigam o efeito dos *inputs* nos *outputs*, num determinado processo, sob condições controladas. A interpretação dos resultados da experimentação viabiliza a caracterização, otimização, análise de falhas e aplicação de possíveis medidas corretivas ou preventivas para controlo eficaz dos processos. O enfoque dos DoEs, em Engenharia, debruça-se em quatro principais áreas de atuação: comparação, caracterização, modelização e otimização de processos [46].

As metodologias estatísticas aplicadas englobam a experimentação fatorial dada a quantidade considerável de variáveis internas às tecnologias de fabrico, sendo mandatário estruturar o problema e realizar um estudo inicial para identificação das variáveis com impacto significativo nos processos.

Esta abordagem apriorística designa-se como “planeamento da experimentação” e previne desperdícios a nível de recursos materiais, humanos e, consequentemente, económicos [46].

Os DoEs fatoriais permitem experimentar com todas as combinações de variáveis e estimar as interações entre elas para determinação do valor ótimo. Considera-se que duas ou mais variáveis interagem quando o efeito de uma delas sobre a resposta final depende do nível da outra (define-se nível como o valor da variável numa determinada experiência). As variáveis que afetam a resposta designam-se, usualmente, como fatores. Em Engenharia, é comum estabelecerem-se dois níveis para cada fator k na experimentação, correspondente aos valores máximo e mínimo, resultando em 2^k experiências. A sua difusão, a nível industrial, assenta em dois principais motivos [47]:

- Proporcionam uma excelente relação entre os recursos necessários para a experimentação e a informação obtida;
- São simples de construir, realizar, analisar e interpretar.

Assim, um DoE fatorial a dois níveis com três fatores (A , B e C), cujos valores mínimo e máximo são representados pelos operadores $-$ e $+$, respetivamente, repercutir-se-á em oito experiências com a respetiva matriz de desenho ilustrada na Figura 6. A coluna Y corresponde ao *output*, ou seja, à resposta do processo para cada nível dos fatores A , B e C . Este tipo de experimentação é auxiliado por *softwares* estatísticos, visando-se a análise célere e eficaz dos resultados [46, 47].

O principal inconveniente dos Desenhos de Experiências fatoriais relaciona-se com o número elevado de ensaios ou testes necessários aquando da experimentação. Este problema acaba por não surgir em processos associados a modelos preditivos, desenvolvidos através das ferramentas de programação, como é exemplo o projeto que conduziu à elaboração da presente Dissertação [47].

A	B	C	y
-	-	-	
+	-	-	
-	+	-	
+	+	-	
-	-	+	
+	-	+	
-	+	+	
+	+	+	

Figura 6 - Matriz para um DoE fatorial 2^3 (adaptado de [47]).

2.9. MACHINE LEARNING

Machine Learning (ML) é um ramo das Ciências de Computação que engloba a utilização de ferramentas estatísticas e métodos de otimização para criação de algoritmos fundamentados no pensamento humano. Afigura-se como um valioso auxiliar na tomada de decisões, através do desenvolvimento de modelos preditivos em *Data Science*, baseados na análise de dados e reconhecimento de padrões. O sistema de aprendizagem em *Machine Learning* resulta da articulação de três principais componentes [48, 49]:

- **Processo de decisão:** comumente, os algoritmos de *Machine Learning* são utilizados para previsão ou classificação, conforme o *output* é numérico ou classificativo, respetivamente;
- **Função de erro:** a função de erro tem como objetivo avaliar o grau de fiabilidade da previsão ou classificação face ao resultado esperado;
- **Processo de otimização:** ajuste computacional dos pesos das variáveis para otimização da capacidade de generalização e previsão/classificação do modelo, com atualização de todos os parâmetros supracitados de forma síncrona ao ajuste.

A função de erro (também designada por função de custo) é um método de avaliação e monitorização da aprendizagem do algoritmo, na sua fase de construção. Em problemas de regressão, as funções de custo utilizam, habitualmente, o erro quadrático médio (EQM) como métrica, dado pelo somatório dos quadrados das diferenças entre os valores obtidos pelo modelo ($\hat{Y}_i$) e os valores alvo (Y_i), a dividir pelo número de pontos da base de dados, n , em consonância com a Equação 7 [49].

$$EQM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (7)$$

Um algoritmo com elevada capacidade de generalização e previsão apresenta um comportamento análogo ao da Figura 7, onde se regista uma diminuição evidente do erro à medida que progride o desenvolvimento do modelo até ao seu ponto de convergência, *i.e.*, o seu valor mínimo. Estas curvas podem ser representadas inversamente, onde se correlaciona a aprendizagem do modelo ao invés do erro associado a cada iteração.



Figura 7 - Comportamento de uma função de custo ideal (adaptado de [49]).

O desenvolvimento de algoritmos em *Machine Learning* rege-se por uma ambivalência no que concerne a organização e categorização da informação. Assim, é possível criar modelos de previsão ou classificação partindo de dados agrupados (“*Machine Learning* Supervisionado - MLS”) ou desagrupados (“*Machine Learning* não Supervisionado - MLNS”). Na preparação de banhos metálicos, em processos de Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica, existe categorização de dados em função das variáveis do processo, razão pela qual se dará destaque neste subcapítulo aos algoritmos em MLS [48]. A elaboração de modelos em MLS funde-se com a diversidade de métodos disponíveis dos quais se enfatizam, no contexto deste projeto, Regressão Linear, *Stochastic Gradient Descendent* (SGD), *K-Nearest Neighbors* (KNN), *Decision Trees*, *Random Forest*, Redes Neurais e *Multilayer Perceptron* (MLP). As redes neurais são a estrutura básica do desenvolvimento de modelos em *Deep Learning* (DL), razão pela qual serão interpeladas individualmente, ao longo da presente Dissertação.

2.9.1. REGRESSÃO LINEAR

Os modelos lineares em *Machine Learning* seguem os mesmos princípios da Estatística, descodificando a existência de uma relação linear entre uma variável independente e outra dependente expressa, graficamente, por um segmento de reta. Este método carece de multidimensionalidade, sendo adequado para estudos introdutórios, assumindo sempre algum grau de relação linear entre as variáveis, normalidade na distribuição dos dados, homoscedasticidade e ausência de multicolinearidade. A relação linear pode ser modelada, aritmeticamente, pela Equação 8 [49].

$$y = a_0x + a_1 \quad (8)$$

onde a_0 é o declive e a_1 a respetiva ordenada na origem.

2.9.2. SGD: STOCHASTIC GRADIENT DESCENT

O algoritmo de gradiente descendente é um método iterativo de otimização matemática que opera com base na obtenção do valor mínimo de uma função diferenciável. Assim, o gradiente de uma função de custo C , à qual estão associadas diversas variáveis independentes $v_1, \dots, v_r$, é definido pelo conjunto das suas derivadas parciais, conforme representado na Equação 9 [50].

$$\nabla C = \left(\frac{\partial C}{\partial v_1}, \dots, \frac{\partial C}{\partial v_r} \right) \quad (9)$$

onde ∇C é o gradiente da função de custo C e $\frac{\partial C}{\partial v_r}$ a derivada parcial de C em ordem a v_r .

Assim, num gradiente descendente, é selecionada arbitrariamente uma variável independente, deslocando o respetivo nível no sentido de minimização da função de custo. A natureza estocástica deste procedimento centra-se na subdivisão aleatória do conjunto de dados em diversos lotes, efetuando gradientes descendentes em paralelo. Deste modo, é otimizada a determinação do ponto de convergência, identificando os níveis das variáveis que minimizam o erro da previsão ou classificação (com atualização síncrona destes níveis no decorrer do processo iterativo) [49, 50].

2.9.3. KNN: K-NEAREST NEIGHBORS

O algoritmo KNN é um método não paramétrico que utiliza, habitualmente, a distância aos k vizinhos mais próximos para efetuar uma previsão ou classificação, segundo o procedimento ilustrado na Figura 8 [51].



Figura 8 - Metodologia de previsão num algoritmo KNN (adaptado de [51]).

As métricas de distância e o número de vizinhos, k , são fundamentais para estabelecer os limites de previsão. Nos problemas de regressão, é utilizada a distância Euclidiana, expressa na Equação 10, sendo k um referencial para o cálculo, definido em função da distribuição dos dados. Geralmente, é recomendável um número de vizinhos ímpar para evitar cruzamentos de dados nas previsões [49, 51].

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2} \quad (10)$$

2.9.4. DECISION TREES

Os modelos baseados em *Decision Trees* (“árvores de decisão”) podem ser aplicados a problemas de regressão ou classificação, sendo facilmente interpretáveis. No caso particular dos problemas de regressão, os dados são divididos com base num limiar numérico, sendo este processo repetido iterativamente até se atingir a base da árvore, *i.e.*, o *output*. Contudo, deve acautelar-se a seleção do limiar numérico, a dimensão da árvore e o volume de dados. A Figura 9 é um exemplo de uma árvore de decisão aplicada a um problema de regressão [49].

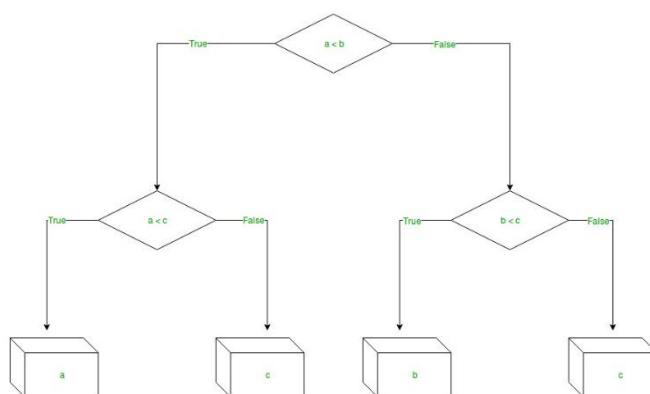


Figura 9 - *Decision Tree* em problemas de regressão (adaptado de [49]).

2.9.5. RANDOM FOREST

Random Forest é um método transversal aos problemas de classificação e regressão. O respetivo algoritmo é constituído por diferentes árvores de decisão, efetuando a previsão, em problemas de regressão, com base na média dos *outputs* das diferentes árvores. Este corolário do método descrito anteriormente magnifica a precisão e eficiência da previsão sem exigir um grande custo computacional, daí a sua adequabilidade para solucionar problemas complexos e com algum grau de heterogeneidade nos dados [52].

2.9.6. REDES NEURONAIS

As redes neuronais (NNs) são tidas como o princípio computacional basilar para o desenvolvimento de algoritmos em *Deep Learning*. A sua designação e funcionamento refletem o comportamento do cérebro humano, mimetizando os sinais biológicos estabelecidos entre os neurónios, para reconhecimento de padrões de dados e resolução diligente de problemas complexos não lineares [53]. O processamento de informação, na unidade básica da rede neuronal (representada na Figura 10), inicia-se com o agrupamento dos *inputs* em conjuntos de dimensão fixa (designados por *batches*), seguido pela

atribuição computacional de pesos, w_i . Nesta fase, é definido um valor limiar (*threshold*), b , segundo o qual decorrerão as metodologias iterativas. Os *inputs*, multiplicados pela respetiva ponderação, são somados, sendo adicionada uma parcela complementar relativa ao *threshold* previamente definido. O processamento da informação culmina na aplicação de uma função de ativação, f , viabilizando o cálculo do *output*, y , não linear, numérico ou classificativo, conforme se versem problemas de regressão ou de classificação, respetivamente [53, 54].

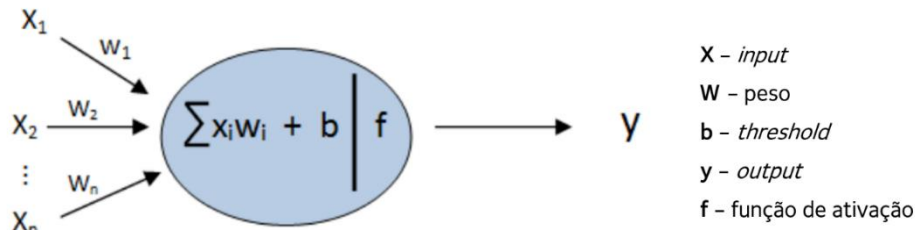


Figura 10 - Esquema da estrutura elementar neuronal (adaptado de [54]).

As redes neurais utilizadas em *Deep Learning* resultam da combinação das diversas unidades básicas, sendo o cálculo do *output*, acima descrito, efetuado de acordo com a Equação 11 [54].

$$y = f\left(\sum_{i=1}^m x_i w_i + b\right) \quad (11)$$

onde m é a dimensão do *batch* e i o índice de cada *input*.

As funções de ativação preconizam a aplicação de relações matemáticas complexas sem as quais, independentemente da dimensão da base de dados e da rede neuronal, o modelo gerado seria fatalmente linear. Na preparação de banhos metálicos, onde vigoram relações complexas e comportamentos tipicamente não lineares entre as diferentes variáveis, torna-se fundamental a introdução das funções de ativação para modelização eficaz dos processos [53].

A determinação dos *outputs* é um processo iterativo, estando sujeita a restrições culminadas nas Equações 12 e 13, segundo uma linguagem binária.

$$y = \begin{cases} 1 & \text{se } f(\sum x_i w_i + b) \geq 0 \\ 0 & \text{se } f(\sum x_i w_i + b) < 0 \end{cases} \quad (12)$$

$$(13)$$

Assim, se um determinado *output* calculado, y_i , for superior ao *threshold* anteriormente definido, inicia-se um ciclo de propagação em frente (*feedforward propagation*), onde y_i passará a ser o *input* da unidade básica neuronal seguinte. No cenário inverso, não há transmissão de informação. As redes neurais onde vigora exclusivamente a propagação em frente designam-se por *Multilayer Perceptron*: MLP [49, 54].

A monitorização do treino da rede neuronal é conseguida, analogamente aos outros métodos, através da função de custo, que traduz o erro quadrático médio (EQM). O objetivo consiste na minimização desta função, no seu ponto de convergência, através do aprimoramento contínuo das conexões entre as unidades básicas neuronais. A análise do erro quadrático médio, nas fases de desenvolvimento da rede neuronal, é determinante para averiguar a capacidade de generalização e previsão do modelo, sendo fundamental assegurar o respetivo ponto de convergência [49, 53].

Às redes neuronais estão também associados ciclos de propagação inversa (*backpropagation*), nos quais os pesos de cada unidade, w_i , são continuamente afinados com base nas taxas de erro obtidas na época precedente (define-se época como a passagem completa de todos os dados pela rede segundo ciclos de propagação em frente e inversa). O ajuste adequado dos pesos assegura taxas de erro mais baixas, tornando o modelo fiável através do incremento da sua capacidade de generalização. O número de épocas deve ser definido pelo utilizador visando sempre a minimização da função de custo [49, 53].

A taxa de aprendizagem (α) é um parâmetro que correlaciona as atualizações dos pesos das variáveis, inerentes à propagação inversa na rede neuronal, e respetivo impacto no erro quadrático médio. À semelhança do número de épocas, é um parâmetro definido pelo utilizador de capital importância no desempenho da rede neuronal. Assim, devem ser testados diferentes níveis, considerando que níveis baixos de α preconizam tempos muito longos para obtenção do *output* em cada ciclo de previsão ou classificação, ao passo que níveis elevados de α são prejudiciais para a aprendizagem do modelo, podendo não ser atingido o ponto de convergência, *i.e.*, a minimização da função de custo [49].

2.10. INDÚSTRIA 4.0

A quarta revolução industrial, comumente designada por “*Indústria 4.0*”, incorre na transformação digital intrínseca à crescente proliferação tecnológica e computacional nos processos de fabrico, com efeito direto no controlo e melhoria da qualidade dos produtos. A *Indústria 4.0* agrega tecnologias e métodos disruptivos, que todam o desenvolvimento e integração das organizações, culminados na priorização da conectividade da informação como via de excelência para monitorização dos processos [55]. Neste sentido, as decisões devem ser tomadas com base num vasto conjunto de dados armazenados em sistemas informáticos e de comunicação interoperáveis, acedidos e controlados remotamente de um modo seguro, viabilizando a antevisão dos erros. A padronização da recolha de informação em tempo real é outro fator chave que viabiliza assistência técnica imediata, criando redes inteligentes de resolução automatizada de problemas. A filosofia IoT (“*Internet of Things*”) sustenta a transmutação tecnológica através da interligação virtual de pessoas, máquinas, equipamentos e sensores, transformando objetos estáticos em elementos dinâmicos. Estes fundamentos básicos capacitam as organizações para a criação de novos produtos e serviços diferenciados, elevando a sua maturidade tecnológica [55, 56].

2.10.1. DATA SCIENCE E BIG DATA: RELEVÂNCIA NOS PROCESSOS DE ENGENHARIA

O elevado volume de dados inerentes aos processos de fabrico, bem como o seu papel basilar na tomada de decisões, estimulou as organizações a primarem pelo desenvolvimento de ferramentas de análise com potencial disruptivo, como é o caso do *Machine Learning*. Nesta linha de análise, define-se *Data Science* como um ramo de estudo interdisciplinar e multidimensional que utiliza sistemas computacionais de análise de dados para desenvolvimento de soluções e resolução de problemas [57]. Assim, num cenário de constante revolução digital, prevê-se que a *Data Science* será o fator chave para a criação de valor através da competitividade, produtividade, crescimento e inovação [58]. Apesar de não existir uma definição universal, “*Big Data*” é um termo utilizado para descrição de um elevado volume de dados complexos, impossíveis de serem recolhidos, processados e estudados exclusivamente por métodos convencionais, como é o caso da Estatística. Assim, e segundo a perspetiva de Doug Laney [59], um nome de referência a nível da analítica industrial, a definição de problemas de *Big Data*, no âmbito da *Data Science*, assenta em quatro pilares fundamentais, designados comumente por “*four V’s*” [58, 59].

- **Volume:** os dados recolhidos provêm de diferentes fontes, acumulando um elevado volume de informação, na ordem dos *exabytes* [58];
- **Velocidade:** para a deteção de falhas e oportunidades de melhoria em tempo real, é fundamental assegurar a recolha e armazenamento de dados na mesma proporção [58];
- **Variedade:** os dados recolhidos surgem em diversos formatos, tais como áudio-gráfico, numérico, texto, dados de sensores e ficheiros de registo efetuados por operadores [58];
- **Veracidade:** refere-se à qualidade e confiança na informação recolhida, assegurada pela correlação, hierarquização e validação estatística dos dados [58].

A integração da *Data Science* na resolução de problemas técnicos de Engenharia é notória, permitindo responder, celeremente, à correlação de variáveis num espaço de trabalho multidimensional. Deste modo, verifica-se um alinhamento das metodologias de análise com o desenvolvimento tecnológico, traduzidos na competitividade e virtualização dos processos de fabrico, no contexto da *Indústria 4.0*. A respetiva articulação viabiliza o aumento quer da eficiência produtiva, assegurada pela deteção diligente de defeitos e oportunidades de melhoria, quer da satisfação do cliente [57].

A par do permanente desenvolvimento de modelos otimizados, com elevada capacidade preditiva, existem ainda alguns desafios inerentes à aplicação da *Data Science* na resolução de problemas em Engenharia, dos quais se destacam a veracidade dos dados (um dos atuais desafios diz respeito à automatização do processo de eliminação dos *outliers* na recolha de dados em tempo real) e a adequação da metodologia de análise selecionada, considerando que existe uma vasta gama de técnicas disponíveis [57]. O projeto desenvolvido no âmbito desta Dissertação utilizou três principais ferramentas de análise em *Data Science*: *Machine Learning*, *Deep Learning* e Desenhos de Experiências.

3. CASO DE ESTUDO

O presente capítulo pretende apresentar o conflito precursor deste projeto desenvolvido na ZOLLERN & Comandita Portugal (ZCP).

3.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

A ZCP elabora continuamente, nos mesmos fornos de indução de cadinho, um número considerável de ligas ferrosas distintas a nível composicional, constando da sua base de dados mais de cem composições químicas diferentes. As ligas são classificadas qualitativamente em três grupos distintos: altas, baixas ou ligas especiais. Assim, em momentos de transição de elaboração de liga, é comum ocorrerem desvios face à composição química estimada, calculada a partir do balanço teórico das massas em função das matérias-primas utilizadas, explicados, maioritariamente, pela retenção de resíduos de liga da fusão anterior, nas paredes refratárias dos fornos, e posterior redissolução no novo banho metálico. Estes desvios introduzem variações substanciais nos teores dos elementos de liga dos banhos metálicos, o que se repercute numa fonte incerteza quanto às composições químicas preparadas, no panorama de transição de ligas.

A preparação de novas ligas é sempre iniciada para níveis de pé de banho nulos, ou seja, com o forno totalmente vazio, procedendo-se à limpeza do mesmo no momento prévio à transição. Esta etapa intermédia é concretizada através da raspagem manual das paredes refratárias por um operador, com recurso a ferramentas adequadas. Apesar de mitigar os efeitos da retenção e redissolução, a limpeza acima descrita não elimina o problema na sua raiz, sendo fundamental adotar metodologias preditivas e dinâmicas que permitam estimar, com elevada exatidão, a composição química real dos banhos preparados.

A retenção de um dado elemento de liga, fenómeno que despoleta a sequência de acontecimentos que induzem variações composicionais nos banhos, é sobretudo função da sua reatividade e afinidade do produto de reação para com o revestimento refratário. A fixação de elementos químicos dá-se, acentuadamente, acima da cota correspondente ao nível do pé de banho, com subsequente incorporação e redissolução dos elementos retidos aquando da produção e vazamento posteriores de ligas distintas. A Figura 11 ilustra a ocorrência de retenção entre dois vazamentos consecutivos ($N, N+1$) para uma transição entre ligas distintas - X e Y .

A ocorrência de redissolução de elementos de liga, após transição de liga, é uma consequência da sua prévia retenção no refratário. Assim, para um dado banho metálico preparado, quando a perda de elementos químicos por retenção no revestimento refratário suplanta os fenómenos de redissolução, os desvios composicionais inerentes a cada banho metálico são habitualmente negativos. Reciprocamente, para desvios composicionais positivos, está a ser favorecida a redissolução metálica. Destaca-se que

estes acontecimentos podem coexistir, sendo que a prevalência de um deles define o desvio composicional.

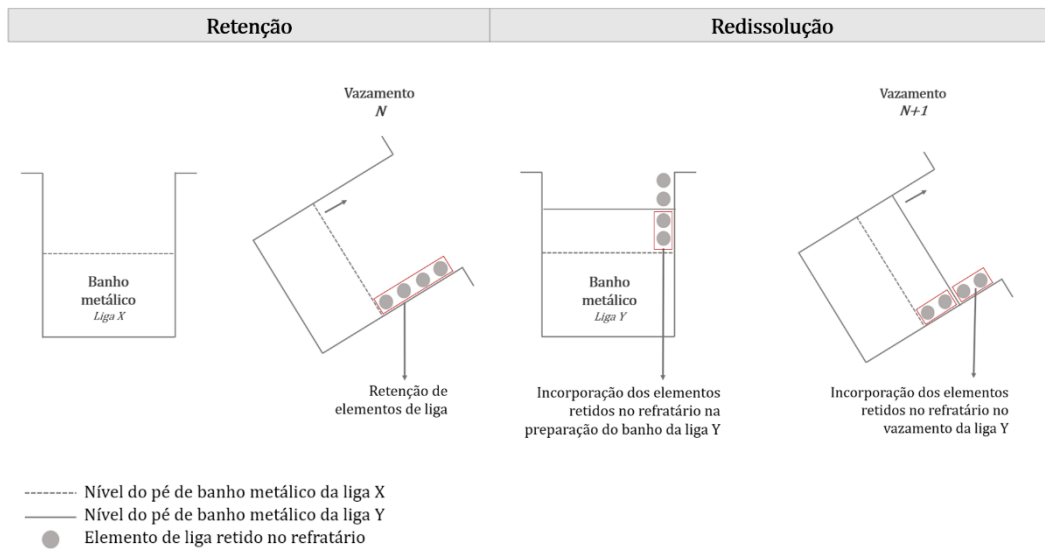


Figura 11 - Esquema representativo da ocorrência de retenção e redissolução de elementos de liga na transição de elaboração de liga.

A solução para este problema passa pela criação de um sistema de controlo da composição química, apto para a respetiva aplicação em condições dinâmicas, capaz de prever as composições químicas dos banhos metálicos preparados. Nesta previsão, terá de ser contabilizada a perda e ganho de matéria-prima por retenção e redissolução, respetivamente. A acumulação de elementos químicos no revestimento refratário, do ponto de vista macroscópico, pode ser identificada através do seu escurecimento tanto nas paredes internas dos fornos, como da zona da bica (Figura 12). Na ZCP, os refratários são substituídos com uma periodicidade de três dias, fruto do desgaste (químico e mecânico) que sofrem, sendo que o primeiro vazamento efetuado após essa substituição não é considerado como uma transição. Denota-se que a capacidade máxima do forno, nas suas últimas utilizações, *i.e.*, ao final dos três dias, é inferior dada a acumulação de resíduos à superfície do seu revestimento refratário.

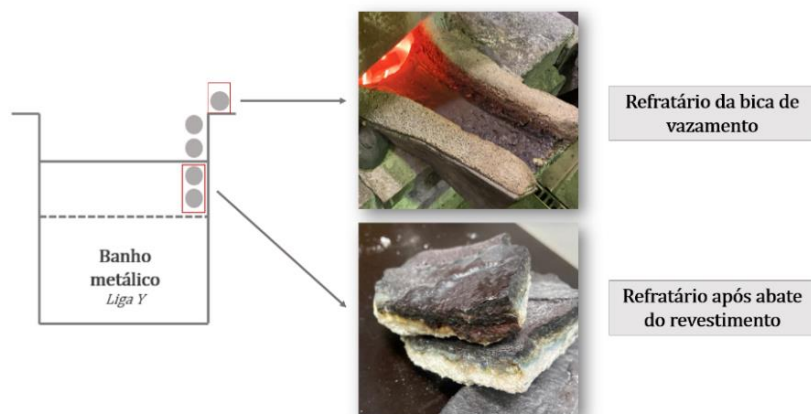


Figura 12 - Revestimentos refratários utilizados nos fornos de indução de cadinho na ZCP.

A solução aplicada internamente para controlo da composição química passa pela realização de pré-análises químicas, de carácter corretivo, nos momentos de transição de liga. Estas são concretizadas imediatamente antes do vazamento, efetuando-se eventuais ajustes da composição química do banho metálico através da adição de matérias-primas, se necessário, de forma a assegurar a sua conformidade com o especificado para uma dada ordem de fabrico. Na ausência de transições de liga, podem efetuar-se análises químicas síncronas com o vazamento (designados internamente como vazamentos “a risco”), cujos objetivos assentam na verificação e validação dos produtos vazados, a nível composicional, e determinação da composição química exata dos retornos originados. A sequência operacional descrita está representada no fluxograma da Figura 13.

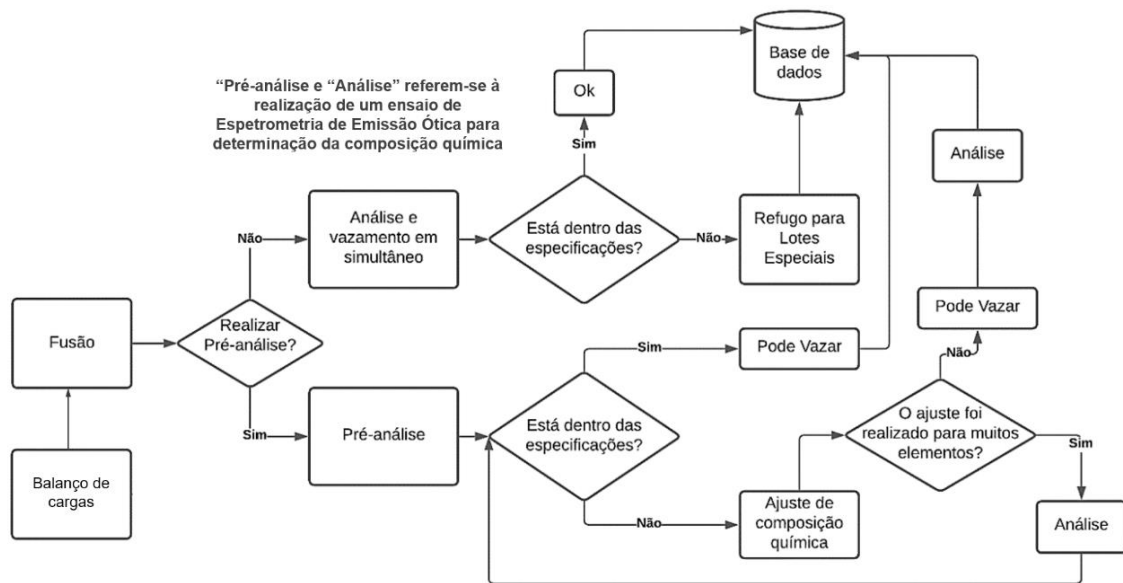


Figura 13 - Fluxograma relativo à sequência operacional de fusão na ZCP.

Atualmente, na ZCP, está implementado um simulador (utilizado nos momentos de transição de liga) para determinação dos desvios da composição química. Este considera uma taxa fixa de retenção de **0,01%** para qualquer elemento presente na liga elaborada anteriormente, indicando os descontos de matéria-prima a efetuar, compensatórios da redissolução póstera. Para um determinado vazamento N , os descontos são calculados em função do peso da carga introduzida no forno e da composição química da liga anteriormente vazada (vazamento $N - 1$). Esta metodologia é, no entanto, redutora, isolada e não dinâmica uma vez que omite a afinidade de todos os elementos para com o revestimento refratário. Adicionalmente, não contempla na previsão das composições químicas, a influência das variáveis afetas à preparação de banhos metálicos, tais como o desgaste do refratário, a composição química das matérias-primas, entre outras.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente capítulo pretende apresentar o procedimento experimental seguido com vista à concretização dos objetivos previamente definidos.

4.1. ANÁLISE DAS TRANSIÇÕES DE LIGA

Numa abordagem apriorística, optou-se pela determinação inicial das transições mais efetuadas para a liga GS-20MnCr5, um aço de baixo carbono tipicamente destinado ao fabrico de peças que, posteriormente, são alvo de endurecimento superficial por cementação, cuja composição química se encontra na Tabela 1. O objetivo desta metodologia teve por base a determinação preliminar e aproximada dos desvios entre a composição química registada nas análises espectrométricas e a estimada pelo balanço teórico das massas. A liga GS-20MnCr5 é a mais utilizada na ZOLLERN & Comandita Portugal (ZCP) para a produção diária de planetários destinados à indústria automóvel, permitindo assim estudar os desvios associados aos diferentes elementos de liga com representatividade estatística adequada.

Tabela 1 - Composição química (%p) da liga GS-20MnCr5

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	W	Co	Nb	Cu
Teor mínimo	0,17	0,00	1,10	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
Teor máximo	0,22	0,40	1,40	0,02	0,02	1,30	0,15	0,05	0,05	0,05	0,10	-	0,10

Esta metodologia de análise teve como referencial cronológico a data de implementação das etapas de pré-análise, ou seja, a partir de abril de 2021. Assim, sinalizaram-se quatro transições, com base na respetiva frequência absoluta, expressas na Tabela 2. As composições químicas das ligas GX4CrNi13-4, GX22CrNi17, GS-42CrMo4 e 36CrNiMo4 estão disponíveis no Anexo I.

Tabela 2 - Transições mais recorrentes para a liga GS-20MnCr5

Transição	Classificação da liga que transita para GS-20MnCr5 ²	Frequência absoluta
(A) GX4CrNi13-4 → GS-20MnCr5	Alta liga	14
(B) GX22CrNi17 → GS-20MnCr5		07
(C) GS-42CrMo4 → GS-20MnCr5	Baixa liga	22
(D) 36CrNiMo4 → GS-20MnCr5		17
		Total: 60 transições

A etapa seguinte englobou o levantamento de dados para as 60 transições sinalizadas, ordenando-se numa folha de cálculo as seguintes variáveis:

- Composição química estimada para a liga GS-20MnCr5 com base no balanço de massas estabelecido para a carga adicionada - " $CQ_{prevista}$ ";

² Classificação interna da ZCP

- Composição química do banho metálico após a transição para a liga GS-20MnCr5 (provida da pré-análise ou da leitura de validação, caso se vaze “a risco”) - " CQ_{real} ";
- Desvio composicional associado à transição - " $\Delta_c = |CQ_{real} - CQ_{prevista}|$ ".

Os valores médios desta última variável, representados graficamente na Figura 14, foram divididos em dois conjuntos, consoante a liga que transita para a GS-20MnCr5 (Tabela 2): grupo AL (todas as transições do tipo A e B) e grupo BL (todas as transições do tipo C e D). Torna-se importante realçar que esta abordagem tem um carácter meramente introdutório, não reproduzindo as condições dinâmicas inerentes à produção de banhos metálicos nos processos de Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica (FMCP).

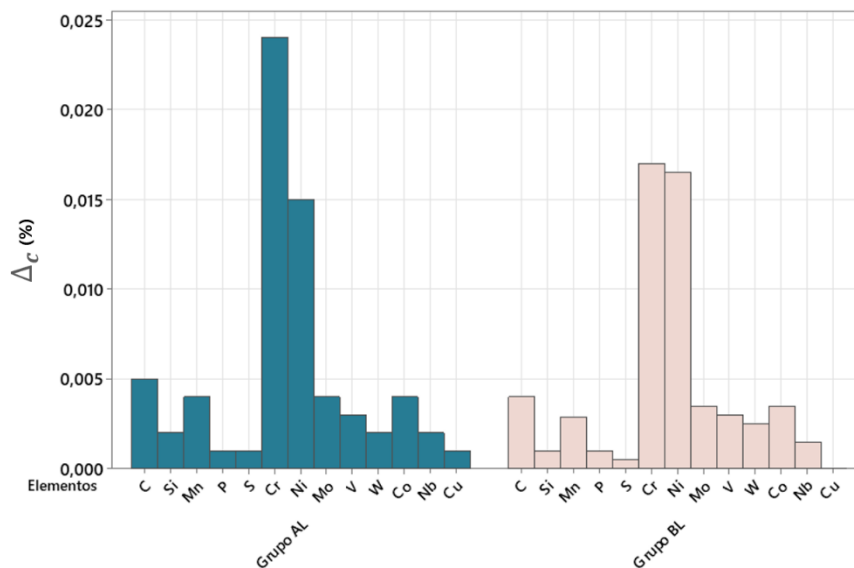


Figura 14 - Análise da média dos desvios composicionais por grupo, para cada elemento.

O Δ_c foi calculado em valor absoluto, uma vez que, nesta fase, apenas se definiu como objeto de estudo as disparidades estabelecidas entre a composição química real dos banhos e a prevista pelo balanço mássico. Contudo, sempre que $CQ_{real} < CQ_{prevista}$ poderá estar a ocorrer perda de elementos químicos por retenção no banho metálico N , ao passo que, quando $CQ_{real} > CQ_{prevista}$, é presumível a redissolução de elementos de liga retidos no refratário, aquando da preparação do banho metálico $N + 1$.

Da análise gráfica da Figura 14, constata-se que o Cr e o Ni apresentam os desvios composicionais médios mais elevados face aos restantes elementos, em ambos os grupos, conforme se comprova pela observação síncrona da Figura 15. De facto, tanto no grupo AL, como no BL, os desvios composicionais médios associados ao Cr e ao Ni representam mais de 50% da ordem de grandeza dos dados. Assim, formulou-se a seguinte hipótese inicial:

“Nos momentos de transição de liga, os elementos com maior desvio composicional são o Cr e o Ni.”

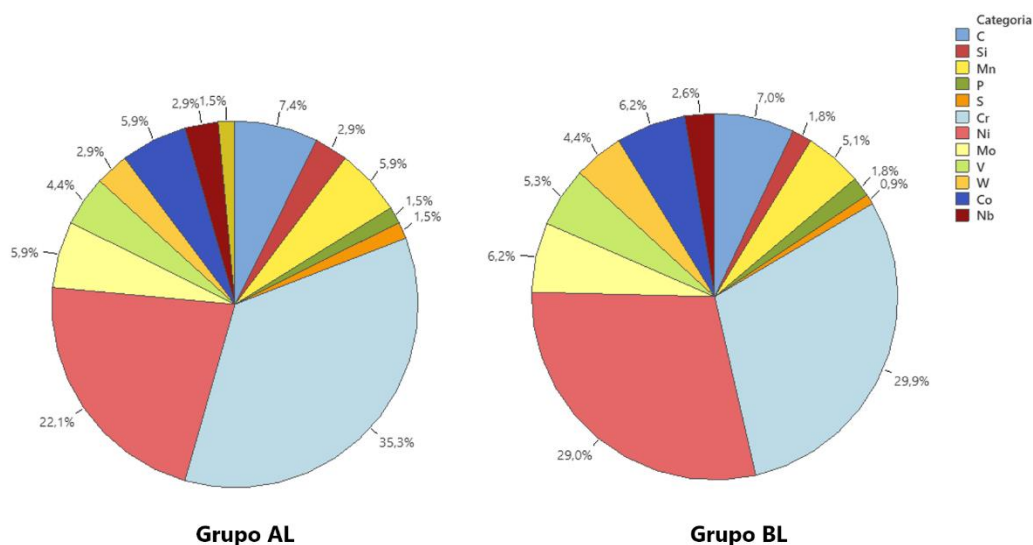


Figura 15 - Representação percentual da ordem de grandeza dos desvios composicionais.

A comprovação empírica desta conjectura conflui com a validade estatística dos dados relativos ao Cr e ao Ni obtidos nas 60 transições analisadas, segundo o sequenciamento amostral patente na Figura 16. Deste modo, aferiu-se a normalidade, homogeneidade e existência de *outliers*, nas quatro amostras de dados extraídas de ambos os grupos.

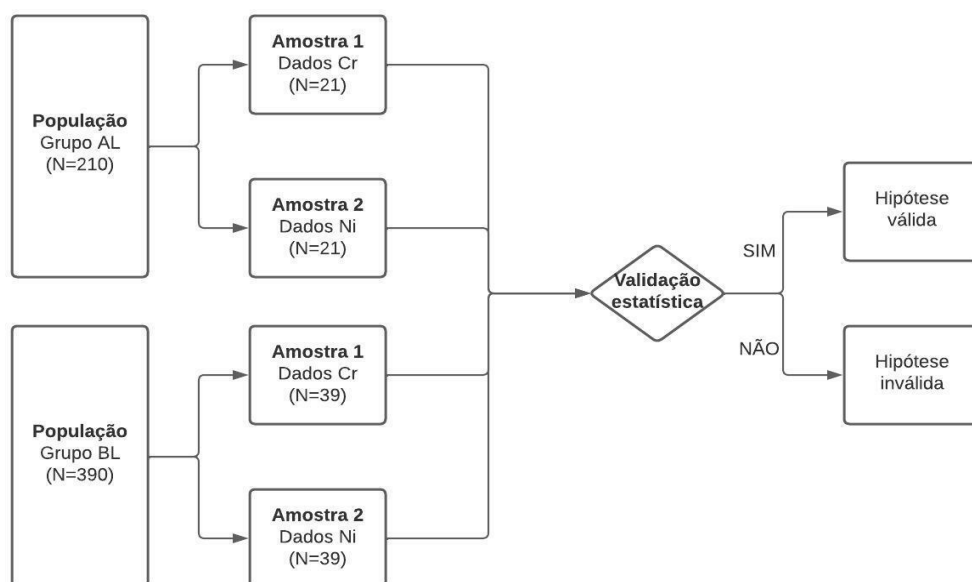


Figura 16 - Sequenciamento amostral efetuado para validação da hipótese formulada.

Tanto para o grupo AL como para o BL, os dados seguem uma distribuição normal ($\text{Valor-}P > \alpha$), não se registando evidências de *outliers*. Para os testes de homogeneidade efetuados nas quatro amostras, $\chi^2(\text{crítico}) < \chi^2(\text{calculado})$ pelo que é válido concluir,

com 5% de erro, que os dados estão homogeneamente distribuídos. A análise culminou nos procedimentos da estatística descritiva (Anexo II), englobando a determinação dos intervalos de confiança para a média e mediana. A descrição detalhada dos testes analíticos efetuados poderá ser consultada no Anexo III. A normalidade (teste *Anderson-Darling*), homogeneidade (teste *qui-quadrado*) e existência de *outliers* (teste de *Grubbs*) foram analisadas para um nível de significância (α) fixo de 0,05, socorrendo-se do *software Minitab*.

Com base nos testes estatísticos efetuados, é validada a hipótese inicial formulada, ou seja, o Cr e o Ni são mais permeáveis à ocorrência de desvios composicionais resultantes da retenção e/ou posterior redissolução, comparativamente aos restantes elementos. Assim, estabeleceu-se como principal objetivo o desenvolvimento de um algoritmo computacional preditivo, com enfoque na determinação dos teores destes elementos, em condições dinâmicas, conexas com os momentos de transição e elaboração de novas ligas.

4.2. CONTEXTUALIZAÇÃO TERMODINÂMICA

A ocorrência de retenção nos processos de FMCP induz variações na composição química, desencadeando fenómenos pósteros de redissolução metálica. Numa perspetiva termodinâmica, a fixação de elementos de liga é função da sua reatividade e afinidade para com os componentes do revestimento refratário. A oxidação dos elementos de liga potenciará essa reação, por afinidade química, com consequente diminuição da respetiva atividade no banho metálico [43].

Existe, portanto, uma ambivalência entre a fixação de compostos no revestimento refratário e a possibilidade de retenção e redissolução metálica. Consequentemente, um elemento com elevado potencial químico de oxidação tenderá a incorporar o refratário, ao passo que elementos termodinamicamente estáveis sob a forma livre propiciam a retenção e sua posterior redissolução [43].

Torna-se fundamental, nesta etapa, analisar as reações de oxidação dos elementos alvo, Cr e Ni, e o seu posicionamento no diagrama de *Ellingham* (Figura 5). Apesar de este traduzir apenas condições de equilíbrio, afigura-se como um precioso auxiliar para o estudo termodinâmico da retenção dos elementos de liga do banho metálico. Como tal, extraíram-se os potenciais químicos de oxigénio relativos à oxidação de diferentes elementos à temperatura de elaboração dos banhos metálicos, aproximadamente 1650 °C, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Potenciais químicos de oxigénio relativos à oxidação de diferentes elementos de liga de aços (para $T = 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$) [60,61]

Reação de oxidação	$\mu^{\circ} (\text{kJ/mol } O_2)$	Reação de oxidação	$\mu^{\circ} (\text{kJ/mol } O_2)$
$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$	-610	$2V + O_2 \rightarrow 2VO$	-541
$2Mn + O_2 \rightarrow 2MnO$	-547	$W + O_2 \rightarrow WO_2$	-250
$\frac{4}{3}Cr + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Cr_2O_3$	-424	$2Co + O_2 \rightarrow 2CoO$	-217
$2Ni + O_2 \rightarrow 2NiO$	-140	$2Nb + O_2 \rightarrow 2NbO$	-495
$Mo + O_2 \rightarrow MoO_2$	-258	$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$	-154

Analisando os dados da Tabela 3, conclui-se que o Ni apresenta o menor potencial químico de oxigénio, o que corrobora o facto de ser um dos elementos com maior desvio composicional, considerando que a retenção e redissolução de elementos de liga decorre essencialmente sob a forma livre. Ao Cr, por sua vez, não pode ser aplicada a mesma lógica uma vez que, dado o potencial químico de oxigénio relativo à sua oxidação, será expectável a sua fixação permanente no revestimento refratário. A possível justificação para este fator foi encontrada num trabalho de investigação de Hans Lunk [60], onde foi analisado o contexto termodinâmico da redução de Cr_2O_3 .

Hans Lunk [60] comprovou nos seus estudos, através de simulações de equilíbrios termodinâmicos, que o óxido de Cr (III), Cr_2O_3 , pode ser alvo de metalotermia, tanto pelo Al como pelo Si, segundo os equilíbrios (1) e (2), respetivamente - Tabela 4.

Tabela 4 - Potenciais químicos de oxigénio relativos à aluminotermia e silicotermia do óxido de Cr (III) [60]

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Equilíbrio químico	$\mu^{\circ} (\text{kJ/mol } O_2)$
1500	(1) $Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$	-1674
	(2) $Cr_2O_3 + \frac{3}{2}Si \rightarrow 2Cr + \frac{3}{2}SiO_2$	-837

Analisando os dados da Tabela 4, deduz-se que a redução do Cr_2O_3 é viável a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, numa perspetiva termodinâmica, considerando que o potencial químico de oxigénio relativo à oxidação do Cr a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ é $-447\text{ kJ/mol } O_2$ [61]. Assim, na presença de Al ou Si em solução no banho (provindo quer da degradação do refratário, quer do processo de avaliação do seu grau de desoxigenação, no caso do Al), a redução de Cr_2O_3 é termodinamicamente viável, aumentando a possibilidade de surgimento de Cr na sua forma livre, com posterior retenção e redissolução no banho metálico.

De referir que a ZOLLERN & Comandita Portugal avalia o grau de desoxigenação dos banhos metálicos preparados através da introdução de uma vareta de Al de elevada pureza, conforme observável na Figura 17. O seu teor é determinado por análise espectrométrica, sendo que o cálculo do rendimento de adição daquele elemento define o grau de desoxigenação do banho metálico, considerando que o Al é um agente desoxigenante por excelência.



Figura 17 - Processo adotado para a avaliação do grau de desoxigenação do banho metálico.

4.3. MODELIZAÇÃO DE PROCESSOS

A análise de processos assenta no estudo da influência de vários parâmetros no seu rendimento. O desenvolvimento de ferramentas de análise visa, assim, a otimização das condições de operação, maximizando a relação entre a qualidade e o custo. Do ponto de vista classificativo, as variáveis podem agrupar-se em duas categorias: **empíricas** e **mecanísticas**. As empíricas baseiam-se em observações e medições efetuadas em situações específicas, ao passo que as mecanísticas obedecem às leis fundamentais da Física e da Química tais como transferência de calor e de massa e equilíbrios termodinâmicos [62].

No caso da Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica, sabe-se que a retenção de elementos de liga no revestimento refratário é afetada por um conjunto de variáveis bem definidas, intrínsecas à preparação de banhos metálicos, com efeito notório na resposta final. A previsão das composições químicas com exatidão dependerá, portanto, da influência das variáveis patentes na Tabela 5, designadas *inputs*. A sua categorização, neste contexto, é fulcral para o estudo íntegro do respetivo efeito na previsão das composições químicas e possível aplicação de metodologias de controlo.

Tabela 5 - Variáveis alvo de controlo na elaboração de banhos metálicos

Variável (input)	Descrição	Tipo de aproximação	Abreviatura	Fonte de informação
(A) Composição química prevista	Obtida através do balanço de massas em função das matérias-primas	Mecanística	$CQ_{prevista}$	SAP
(B) Composição química da liga anteriormente vazada	Proveniente da análise espectrométrica	Mecanística	$CQ_{anterior}$	Leituras espectrométricas
(C) Variação do nível do pé de banho	Volume de banho metálico no interior do forno	Empírica	Δh_{banho}	Planeamento da fusão
(D) Número de ciclos do refratário	Ataque termoquímico com remoção de massa por erosão do refratário	Empírica	N_{ciclos}	
(E) Fração de retornos	Fração de matéria-prima reutilizada	Mecanística	$F_{retornos}$	SAP

A **composição química prevista (A)** de acordo com as matérias-primas (virgens ou retornos) está armazenada numa base de dados interna utilizada para logística e gestão fabril, SAP, razão pela qual teve de ser extraída manual e individualmente, em consonância com o número interno identificador de cada vazamento (ZGTS). Esta composição química é de índole teórica dado que provém de um balanço de massas, não tomando em consideração as perdas químicas por retenção, nem qualquer outro fator que modifique a quantidade de elementos de liga nos banhos metálicos, *i.e.*, assume um rendimento de adição de 100%. Esta variável é um referencial para a previsão da composição química real.

A **composição química da liga anteriormente vazada (B)** corresponde à média do intervalo definido pela ZCP para a composição alvo da liga. A utilização deste valor padrão permitirá, com elevado grau de exatidão, avaliar a influência desta variável na previsão das composições dos banhos, em condições dinâmicas.

A **variação do nível do pé de banho (C)** corresponde à oscilação da massa, para cada transição de liga, de banho metálico remanescente no interior do forno, extraída do planeamento da fusão. Por sua vez, o **número de ciclos do refratário (D)** é a variável que traduz o desgaste do revestimento refratário dos fornos. Sabendo que, à respetiva cota máxima (390 kg de metal líquido), corresponde o primeiro ciclo do refratário ($n = 1$), numeraram-se os vazamentos posteriores pela sua ordem de realização, visando-se a determinação do número de ciclos correspondente a cada ZGTS. O procedimento de contagem tem, portanto, carácter iterativo, reiniciando-se nos momentos de carregamento máximo do forno. O revestimento refratário é refeito, em média, a cada três dias laborais; contudo, não é um período meticulosamente definido.

Por último, a **fração de retornos (E)** provém maioritariamente da taxa de reutilização dos componentes dos sistemas de giteagem de fundidos da mesma liga (ou outras de composição química semelhante) de fusões precedentes. Esta variável foi obtida através do quociente entre as massas de retornos e a carga total preparada no forno, para cada vazamento (ZGTS).

Estando as variáveis devidamente sinalizadas e dilucidadas, procedeu-se à esquematização do diagrama *Black Box* inerente ao desenvolvimento do simulador dinâmico, patente na Figura 18.

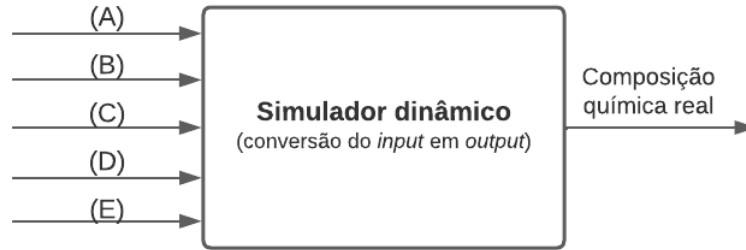


Figura 18 - Diagrama Black Box representativo da simulação dinâmica para previsão da composição química dos banhos metálicos.

4.4. METODOLOGIAS ANALÍTICAS PRIMÁRIAS

Finalizado o estudo dos desvios composicionais, iniciou-se o levantamento de informação. Nesta fase, utilizaram-se duas ferramentas fundamentais: o *Microsoft Office Excel* para gestão e armazenamento de dados (no formato .xlsx) e a linguagem de programação *Python*, onde se efetuou a análise primária da relação entre variáveis.

4.4.1. CRIAÇÃO DA BASE DE DADOS

Parte integrante do desenvolvimento do simulador dinâmico passou pelo levantamento de informação, *i.e.*, a construção da base de dados. A recolha foi definida para uma janela temporal de um ano, com início em abril de 2021, momento da implementação dos protocolos de pré-análise, resultando em 1411 transições de liga, ou seja, 18343 pontos experimentais referente aos treze elementos de liga mais relevantes. Este foi um processo bastante moroso uma vez que se realizou manualmente, exigindo a consulta de diversas fontes. Para as transições com elevado risco de retenção de elementos de liga, estavam estabelecidos descontos a efetuar nas matérias-primas, o que exigiu um cálculo adicional respeitante ao balanço de massas. Este tipo de descontos surge da utilização do atual simulador de transição de ligas, que não se encontra integrado na base de dados interna - SAP. É de destacar que os dados foram recolhidos e organizados numa matriz de dimensão 7×14 para cada transição, conforme representado, de forma a viabilizar a respetiva leitura e importação (a informação relativa à ZGTS foi parametrizada de forma a não ser interpretada numericamente).

$$\begin{bmatrix} ZGTS & CQ_{real} & CQ_{prevista} & CQ_{anterior} & \Delta h_{banho} & F_{retornos} & N_{ciclos} \\ x_e & CQ_{real_e} & CQ_{prevista_e} & CQ_{anterior_e} & \Delta h_{banho_e} & F_{retornos_e} & N_{ciclos_e} \end{bmatrix}$$

$$x_e = \% (C, Mn, Si, Cr, Ni, Mo, W, V, Cu, P, S, Co, Nb)$$

Na base de dados criada, a par dos *inputs* explanados na Tabela 5, consta também informação relativa às composições químicas reais (CQ_{real}), obtidas através das análises espectrométricas (efetuadas nas pré-análises ou nos vazamentos “a risco”), inerentes a cada vazamento (ZGTS). É fundamental, no entanto, diferenciar este elemento da base de dados das restantes variáveis uma vez que a sua introdução no algoritmo tem apenas como objetivo capacitá-lo para a previsão diligente das composições químicas. A consulta simultânea do planeamento da fusão e dos registos espectrométricos foi fundamental, nesta fase, uma vez que a realização de pré-análises, apesar de estar protocolada para todos os momentos de transição de liga, nem sempre é efetuada ou registada devidamente. Numa perspetiva de melhoria contínua dos processos, sugere-se um maior rigor tanto na realização das pré-análises, como no registo das leituras espectrométricas. Este controlo poderá passar, principalmente, pela criação e uniformização de sistemas de registo acessíveis e eficazes.

4.4.2. IMPORTAÇÃO DOS DADOS E ANÁLISE PRELIMINAR

A materialização do simulador esquematizado pela Figura 18 iniciou-se pela importação e leitura dos dados para o ambiente de trabalho em *Python*, através dos comandos *pd.ExcelFile* e *pd.read_excel*, respetivamente, utilizando a biblioteca *Pandas DataFrame*. Esta consiste numa estrutura de dados multidimensional e heterogénea, onde o respetivo ordenamento é efetuado matricialmente. Assim, foi realizada uma análise bidimensional preliminar da população de dados, avaliando-se relações lineares, traduzidas em parâmetros como o coeficiente de determinação e o respetivo grau de dispersão, conforme observável na Figura 19.

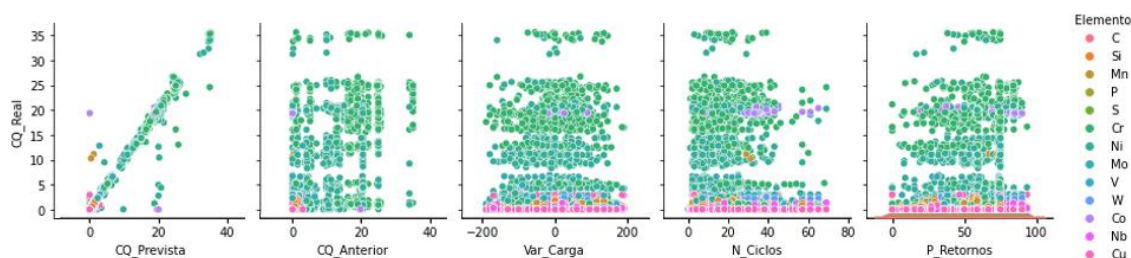


Figura 19 - Dispersão inicial das variáveis utilizadas para a previsão da composição química real do banho metálico.

Com auxílio da representação gráfica, denota-se a existência de um alinhamento entre a composição química real e a prevista, à escala macrométrica, o que não é inesperado dado que a preparação de banhos metálicos tem por base o balanço teórico das massas. Porém, para as restantes variáveis, registaram-se irregularidades comportamentais, indicativas de que poderia ser necessário efetuar agrupamento de dados. Complementarmente, para o Cr e para o Ni, foram calculados os coeficientes de determinação (R^2), que expressam a relação matemática entre o desvio composicional, Δ_c , e os *inputs* do simulador, cujos resultados se encontram nos diagramas cromáticos da Figura 20.

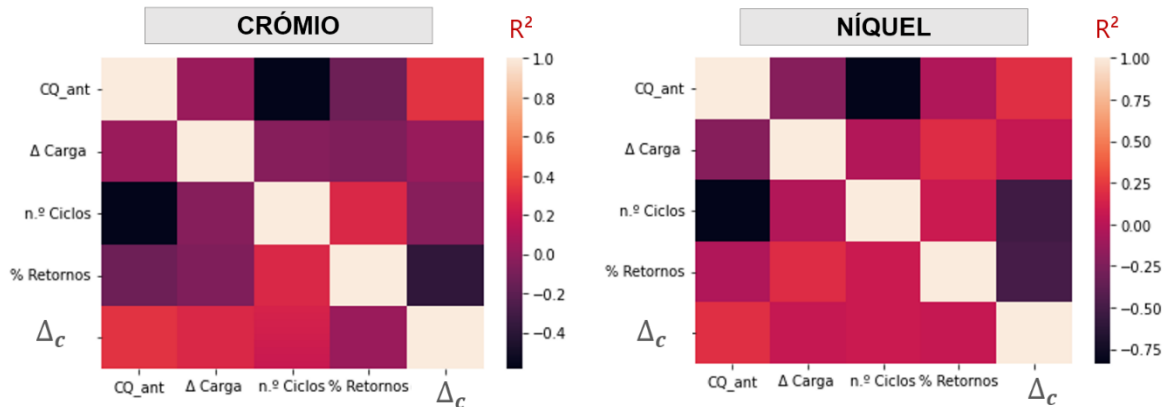


Figura 20 - Relação entre as variáveis de controlo nos banhos metálicos e o desvio composicional - (a)Cr; (b)Ni.

Pela análise pictórica, destaca-se uma relação evidente entre as variáveis alvo de controlo e os desvios composicionais. Este tipo de representação gráfica foi fundamental para garantir o desenvolvimento de um modelo cujo relacionamento das variáveis é viável, particularmente para os elementos mais suscetíveis à retenção e posterior redissolução. Destaca-se que esta leitura tem um carácter meramente introdutório e isolado, não representando as condições dinâmicas inerentes à produção de banhos metálicos.

4.5. DESENVOLVIMENTO DO SIMULADOR DINÂMICO

Concluída a análise primária anteriormente exposta, iniciaram-se as metodologias preditivas, essencialmente assentes no desenvolvimento de algoritmos em *Machine Learning* (ML) e *Deep Learning* (DL), também em *Python*. A previsão das composições químicas dos banhos foi tratada como um problema de regressão dado que o *output* é numérico, contínuo e não classificativo. Assim, importaram-se os módulos básicos, as ferramentas de análise de dados, os modelos de regressão e as métricas de avaliação próprias do ambiente de trabalho em ML e DL. Destaca-se que numa só página de código (comumente designada por *script*), é possível desenvolver diversos algoritmos, testando as suas adequabilidades através de parâmetros como o erro da previsão, conforme será explicado neste subcapítulo.

4.5.1. MACHINE LEARNING

A construção de modelos analíticos e preditivos com base nos métodos de *Machine Learning* (ML), para problemas de regressão, foi desenvolvida atendendo à dispersão das variáveis, elencada na Figura 19. Assim, adotaram-se duas metodologias paralelas para a análise dos dados:

- **ML1) Separação dos dados por elementos:** criação de 13 subconjuntos de dados (1411 dados em cada um deles);
- **ML2) Utilização de um único conjunto de dados:** categorização de cada elemento, de 0 a 12, como uma variável (18343 dados num só conjunto).

A primeira fase de criação do sistema de controlo da composição química, com base em algoritmos de ML, considera a subdivisão dos dados em diferentes categorias: treino e teste, numa proporção 8:2. Assim, 80% dos dados foram utilizados para treinar o modelo e 20% para testá-lo. Esta categorização é efetuada segundo uma validação cruzada, conforme esquematizado na Figura 21, onde se intercalam os blocos de treino e teste, num processo iterativo, de forma a assegurar a capacidade de generalização e previsão do modelo. A validação cruzada culmina na realização de uma etapa complementar para avaliação do desempenho do modelo, utilizando um ponto aleatório da base de dados. A cada iteração efetuada, está associado o erro quadrático médio (ε_i ou EQM – Figura 21), de carácter cumulativo, traduzido, *a posteriori*, na previsão das composições químicas, segundo uma relação de proporcionalidade inversa, ou seja, quanto maior o erro menor será a capacidade de previsão do algoritmo.

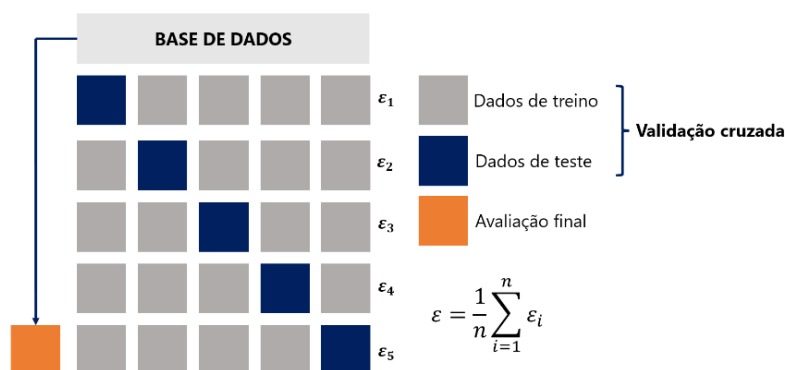


Figura 21 - Validação cruzada.

Nesta etapa, destaca-se ainda a importância do volume de dados na criação de algoritmos preditivos uma vez que o erro é minimizado para dimensões populacionais superiores, com baixo grau de dispersão. Assim, para as metodologias de trabalho ML1 e ML2, as variáveis foram estandardizadas para obtenção de média 0 e desvio-padrão 1, segundo uma distribuição normal dos dados, de acordo com a Equação 14.

$$Z = \frac{x - \delta}{\sigma} \quad (14)$$

onde x é o valor da observação amostral, δ a média e σ o desvio-padrão. Este processo de normalização é fulcral para assegurar que o treino do modelo não é influenciado pelo valor absoluto das variáveis.

Este set primário de treino/teste do modelo foi realizado de acordo com diferentes métodos de *Machine Learning*. Cabe assim ao utilizador seleccionar o método mais adequado à previsão, em concordância com as curvas de aprendizagem (*Learning Curves*). As *Learning Curves* são uma representação matemática do processo de aprendizagem do modelo (inversa da função de custo), a partir dos dados, nas diferentes etapas de treino e teste, devendo assistir-se, idealmente, ao aumento da *performance* em função do número de repetições da metodologia representada na Figura 21. As *Learning Curves* ideais reproduzem modelos com ajuste adequado, onde as curvas de treino e de teste são

semelhantes e convergem num valor próximo de 1. No contexto desta Dissertação, foram testados oito métodos distintos de ML: Regressão Linear, *K-Nearest Neighbors* (KNN), *Naïve Bayes*, *Stochastic Gradient Descendent* (SGD), *Support Vector Classifier* (SVC), *Multilayer Perceptron* (MLP), *Decision Trees* e *Random Forest*. O método KNN apresenta diferentes corolários consoante o número de vizinhos, n , sendo avaliados, neste caso, KNN ($n = 1$), KNN ($n = 3$) e KNN ($n = 5$). Esta análise foi efetuada para as metodologias ML1 e ML2, resultando, integralmente, em 140 curvas, das quais se selecionaram 14: 13 delas respeitantes à metodologia ML1 e apenas uma, no caso da metodologia ML2, conforme os resultados apresentados no capítulo seguinte.

4.5.2. DEEP LEARNING - REDES NEURONAIS

O controlo da composição química com base em algoritmos de *Deep Learning* (DL) considera a segregação da totalidade dos dados (18343) para treino e teste, numa proporção 8:2. O desenvolvimento de redes neuronais, antagonicamente aos métodos anteriormente descritos, não se rege pela validação cruzada, tendo por base a propagação bidirecional da informação. A construção do algoritmo DL1 iniciou-se pela introdução das cinco variáveis alvo de controlo na *input layer*. Optou-se pela construção de um modelo com três camadas *Dense* de 64 unidades, com retificação do tipo *Rectified Linear Unit* (ReLU), totalmente interconectadas, viabilizando a otimização do fluxo dos dados. As etapas contínuas de retificação permitem o mapeamento dos resultados inerentes a cada camada, eliminando valores negativos que possam surgir. A última camada, também do tipo *Dense*, atua a favor da convergência dos resultados num só *output*, devolvido ao utilizador na interface com o modelo. A esquematização da rede neuronal construída pode ser encontrada na Figura 22 [53]. A taxa de aprendizagem (α) e o número de épocas parametrizaram-se em 0,01 e 100, respetivamente, equilibrando o tempo de cada ciclo de cálculo do *output* e a minimização da função de custo pretendida.

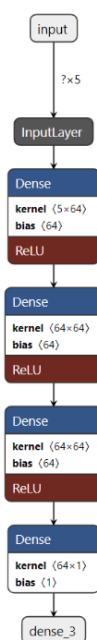


Figura 22 - Esquematização da rede neuronal desenvolvida.

4.6. DESENHOS DE EXPERIÊNCIAS

Os procedimentos práticos culminaram na realização dos Desenhos de Experiências (DoEs) com o objetivo de estabelecer quais as condições que minimizam o desvio composicional (Δ_c). Nesta fase, atendendo à diferenciação dos fenómenos de retenção e redissolução dos elementos de liga subjacente à análise dos resultados, não foi calculado o valor absoluto de Δ_c . A conexão da $CQ_{prevista}$ com o Δ_c não foi avaliada na experimentação fatorial uma vez que, a par de ser uma das parcelas no respetivo cálculo, a sua influência na retenção e posterior redissolução dos elementos de liga é demarcada pela atividade das espécies no banho, proporcional à respetiva fração molar. Consequentemente, fixaram-se, no simulador, os valores máximos e mínimos presentes na base de dados para $CQ_{prevista}$ do Cr (35,163 e 4,99, respetivamente) e do Ni (34,891 e 5,30, respetivamente).

Procedeu-se à experimentação a dois níveis de quatro fatores (2^4) para os elementos mais suscetíveis a desvios composicionais, *i.e.*, Cr e Ni, tendo-se simulado 16 previsões da composição química, segundo as matrizes de experimentação disponíveis no Anexo IV. Os dois níveis de experimentação para cada fator correspondem aos níveis máximo (+) e mínimo (–), em concordância com a informação da Tabela 6, retirada da base de dados utilizada para o desenvolvimento do simulador dinâmico.

Tabela 6 - Níveis definidos para os diversos fatores na experimentação (relativos ao Cr e ao Ni)

Fatores	Cr		Ni	
	(+)	(–)	(+)	(–)
$CQ_{anterior}$	35	0,2	34	0
Δh_{banho}	190	-190	170	-180
N_{ciclos}	69	1	69	1
$F_{retornos}$	0	93,548	0	90

A partir do *output* do simulador, *i.e.*, a previsão da composição química real definida como resposta no contexto da experimentação, calculou-se o desvio composicional (Δ_c) para cada condição de teste. A realização e análise dos resultados dos DoEs fatoriais foram conduzidas, utilizando o *software* estatístico *Minitab*, de acordo com o encadeamento ilustrado na Figura 23.

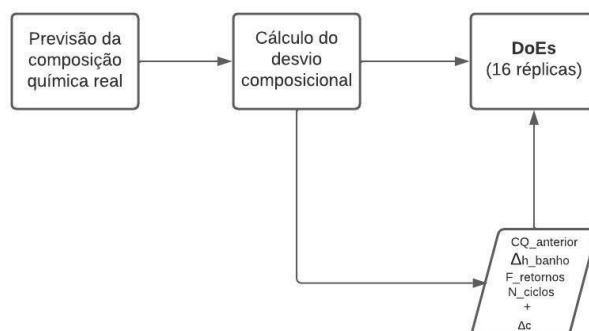


Figura 23 - Metodologia adotada na realização dos DoEs para cada elemento (Cr e Ni).

4.7. CADINHOS DE $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Concomitantemente aos estudos previamente descritos, foi conduzida uma análise do efeito da composição química do revestimento refratário na ocorrência de desvios composicionais. Para tal, recolheu-se informação dos banhos metálicos experimentais preparados em cadinhos refratários de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, entre 14 e 18 de março de 2022, registando-se 12 transições de liga, num total de 63 vazamentos. Dada a reduzida dimensão da base de dados, apenas se efetuaram análises preliminares, no ambiente de trabalho em *Python* e em *Minitab*, sendo avaliadas as relações lineares e as variações na resposta para os elementos mais propensos à ocorrência de desvios composicionais: Cr e Ni. A metodologia de recolha, organização e análise dos dados regeu-se pelos procedimentos elencados nos pontos 4.4.1 e 4.4.2 deste capítulo. Destaca-se que, aquando da utilização de cadinhos refratários pré-sinterizados, não há fusão da cavidade onde é preparada a carga metálica, verificando-se apenas a respetiva sinterização.

Foi utilizado um cadinho refratário *Magna Industrials*, com capacidade máxima de 265 kg, cuja transcrição dos dados mais relevantes da ficha técnica é apresentada na Tabela 7 [27].

Tabela 7 - Cadinhos de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ da Magna Industrials [27]

Composto	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO/MgO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3
Teor (%p)	93,88	0,66	0,02	0,10	0,14	< 0,01	4,82
	Cadinho de fundo plano prensado isostaticamente Porosidade aparente: 24% Peso específico (<i>bulk</i>): 3030 kg.m^{-3}						

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A apresentação e discussão de resultados encontra-se dividida em três principais partes. Na parte I, será avaliado e discutido o desempenho de cada algoritmo desenvolvido, com exposição prévia das métricas de comparação utilizadas. A parte II diz respeito à análise dos resultados dos Desenhos de Experiências para otimização das condições de retenção e redissolução de elementos de liga. A parte III remete para o estudo preliminar da influência da composição química do revestimento refratário dos fornos elétricos de indução de cadinho nos desvios composicionais dos banhos metálicos.

5.1. PARTE I: ANÁLISE DOS ALGORITMOS

Em concordância com o capítulo anterior, foram alvo de análise, nesta fase, três algoritmos distintos: ML1, ML2 e DL1. Para os modelos ML1 e ML2, foi mandatário proceder

à seleção dos métodos com base nas curvas de aprendizagem expostas no Anexo V, estando os resultados disponíveis na Tabela 8. Similarmente, para o algoritmo DL1, foi construída a função de custo disponível no Anexo VI.

Tabela 8 - Métodos de Machine Learning selecionados para cada metodologia

Metodologia	Elemento(s)	Método
ML1	C	<i>Stochastic Gradient Descent (SGD)</i>
	Co	<i>Multilayer Perceptron (MLP)</i>
	Cr	<i>Multilayer Perceptron (MLP)</i>
	Cu	<i>Random Forest</i>
	Mn	<i>Stochastic Gradient Descent (SGD)</i>
	Mo	<i>Multilayer Perceptron (MLP)</i>
	Nb	<i>Stochastic Gradient Descent (SGD)</i>
	Ni	<i>Multilayer Perceptron (MLP)</i>
	P	<i>Stochastic Gradient Descent (SGD)</i>
	S	<i>K-Nearest Neighbors (KNN) (n=5)</i>
	Si	<i>Linear Regression</i>
	V	<i>K-Nearest Neighbors (KNN) (n=5)</i>
	W	<i>Stochastic Gradient Descent (SGD)</i>
ML2	Todos	<i>Random Forest</i>

Apesar da curva de aprendizagem e a função de custo monitorizarem o comportamento do modelo nas respetivas fases de treino e teste, não podem ser exclusivamente utilizadas como critério de comparação do desempenho entre algoritmos. Assim, utilizaram-se como referenciais três métricas de avaliação adicionais, a par do erro quadrático médio (EQM): coeficiente de determinação (R^2), erro absoluto médio (EAM) e erro absoluto percentual médio (EAPM):

- i) **Coeficiente de determinação:** este parâmetro é importado da Estatística; contudo, apresenta uma interpretação ligeiramente diferente na medida em que traduz a variabilidade dos *outputs*. Assim, modelos com R^2 próximos de 1, *i.e.*, do seu valor máximo, estarão a prever consistentemente e com baixa variabilidade; no entanto, não pressupõe valores fiáveis dado que o erro da previsão poderá ser significativo [63];
- ii) **Erro absoluto médio:** o EAM é uma métrica bastante simples que calcula a diferença absoluta entre o valor alvo (Y_i) e o previsto ($\hat{Y}_i$) em consonância com a Equação 15 [63].

$$EAM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i - \hat{Y}_i| \quad (15)$$

onde n é o número total de observações.

Não obstante a respetiva simplicidade, tem grande interesse pelo facto de surgir na mesma ordem de grandeza da previsão, o que facilita a interpretação de resultados [63].

- iii) **Erro absoluto percentual médio:** o EAPM é a métrica mais utilizada para extrapolar a fiabilidade das previsões dos modelos. Este parâmetro resulta da junção dos dois anteriormente descritos, combinando variabilidade e relevância do erro no contexto dos dados. A sua fórmula de cálculo encontra-se patente na Equação 16 [63].

$$EAPM = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Y_i - \hat{Y}_i}{Y_i} \right| \quad (16)$$

No panorama da preparação de banhos metálicos em processos de Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica (FMCP), é indispensável exprimir o erro do modelo na mesma ordem de grandeza da previsão, extrapolando o grau de confiança para a estimativa das composições químicas. Nesta linha de análise, compilaram-se os parâmetros supracitados na Tabela 9 para os diferentes modelos desenvolvidos.

Tabela 9 - Métricas de avaliação dos algoritmos ML1, ML2 e DL1: resultados

Elemento	Modelo	R ²	EQM	EAM	EAPM	Elemento	Modelo	R ²	EQM	EAM	EAPM
C	ML1	0,941	0,004	0,023		Ni	ML1	0,986	0,908	0,500	
	ML2	0,959	0,003	0,023	94,9%		ML2	0,994	0,396	0,292	60,9%
	DL1	0,910	0,006	0,053			DL1	0,991	0,589	0,158	52,7%
Co	ML1	0,961	0,786	0,169		P	ML1	0,731	4,595	0,002	
	ML2	0,979	0,440	0,062			ML2	-0,962	0,002	0,011	
	DL1	0,922	1,561	0,140			DL1	-36,007	0,006	0,021	
Cr	ML1	0,987	1,248	0,604		S	ML1	0,616	0,001	0,003	
	ML2	0,996	0,383	0,186	15,1%		ML2	0,265	0,003	0,010	
	DL1	0,991	0,866	0,201	18,3%		DL1	0,246	0,009	0,018	
Cu	ML1	1,00	0,001	0,014		Si	ML1	0,912	0,020	0,082	
	ML2	0,976	0,010	0,024			ML2	0,959	0,010	0,054	
	DL1	0,994	0,002	0,036			DL1	0,913	0,020	0,086	
Mn	ML1	0,714	0,009	0,058		V	ML1	0,984	0,001	0,020	
	ML2	0,934	0,010	0,051	82,5%		ML2	0,989	0,004	0,014	
	DL1	0,941	0,008	0,060			DL1	0,955	0,002	0,031	
Mo	ML1	0,984	0,021	0,058		W	ML1	0,943	0,016	0,024	
	ML2	0,969	0,045	0,042			ML2	0,983	0,005	0,014	
	DL1	0,984	0,021	0,059	72,9%		DL1	0,945	0,016	0,046	
Nb	ML1	0,987	0,003	0,018		Observação: os elementos assinalados a vermelho apresentam EAPM entre 95 e 100%					
	ML2	0,889	0,022	0,019							
	DL1	0,989	0,003	0,03							

Atentando nos resultados, é viável concluir que, apesar dos diferentes modelos desenvolvidos apresentarem, na sua maioria, consistência nos resultados previstos (materializada no parâmetro R²), a relevância dos erros absolutos (inerentes à interpretação do EAPM) é elevada, razão que condiciona a respetiva adequabilidade na previsão das composições químicas dos banhos metálicos para a maioria dos elementos. A resposta para este problema reside na distribuição dos valores introduzidos na base de dados, conforme observável nos diagramas de extremos e quartis disponíveis na Figura 24. Nesta análise, foi utilizado como referencial a composição química prevista, o que permitiu delinear uma relação imparcial entre a distribuição dos teores de cada elemento e a capacidade preditiva dos modelos. Os pontos externos assinalados são considerados

outliers, ou seja, correspondem a composições previstas de ligas preparadas e vazadas pontualmente.

Tanto para o S, como para o P, não foi possível obter níveis de R^2 (e dos restantes parâmetros) aceitáveis devido ao seu papel de elementos residuais. Atentando novamente na Figura 24, facilmente se observa que a distribuição das suas composições está circunscrita a uma gama de valores díspar da dos restantes elementos, razão que justifica os resultados dos modelos ML2 e DL1 (ambos utilizam a totalidade dos dados para treino e teste). O Cr e o Ni são os elementos de liga principais a nível percentual nos banhos preparados o que dilui a relevância do erro absoluto do algoritmo, particularmente no caso do Cr, onde a amplitude das composições é menor. Contudo, os resultados explanados não são satisfatórios pois, apesar de os modelos sinalizarem níveis inferiores de EAPM para os elementos com desvios composicionais mais significativos (Cr e Ni), não calculam os *outputs* com a fiabilidade pretendida. De facto, a literatura [63] sugere um valor máximo de 10% para o erro absoluto percentual médio, o que não foi alcançado em nenhum dos modelos. Assim, estipulou-se como objetivo principal da próxima fase do projeto a afinação dos algoritmos ML2 e DL1, para o Cr e Ni, preconizando níveis de EAPM inferiores a 5%. Este limite foi definido com base na tolerância interna da ZOLLERN & Comandita Portugal (ZCP) relativamente às variações composicionais admissíveis. Destaca-se que a consecução do principal objetivo desta Dissertação prende-se com a necessidade de controlo do teor dos elementos alvo de desvios composicionais mais significativos. Concentrar todos os esforços noutros elementos de liga, que não apresentam um impacto tão expressivo na modificação da constituição dos banhos, poderá ser um desperdício de recursos, impedindo a otimização dos algoritmos concebidos.

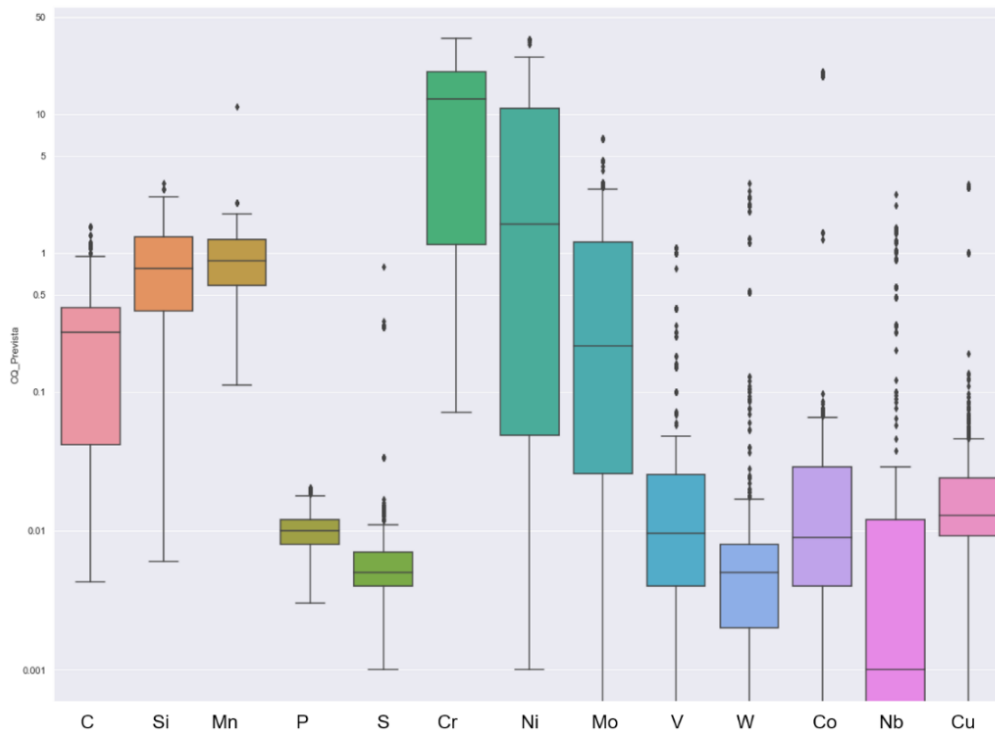


Figura 24 - Distribuição das composições químicas previstas para os diferentes elementos.

Existe, como visto, uma clivagem entre o volume de dados e a respetiva ordem de grandeza na medida em que para diminuir o EAPM associado à previsão de *outputs* numa escala alargada, dever-se-á facultar um elevado volume de dados [64]. Na inexistência de informação adicional relativa às produções da ZOLLERN & Comandita Portugal, procurou-se reduzir a amplitude das distribuições das composições químicas para o Cr e o Ni, conforme anteriormente descrito.

Na mesma linha de análise, foi estudada a relação gráfica entre a composição química prevista e os desvios composicionais, no caso do Cr e do Ni, em concordância com a Figura 25. Destaca-se que não houve qualquer intervenção dos modelos anteriormente elaborados, sendo Δ_c calculado com base na informação recolhida e compilada na base de dados.

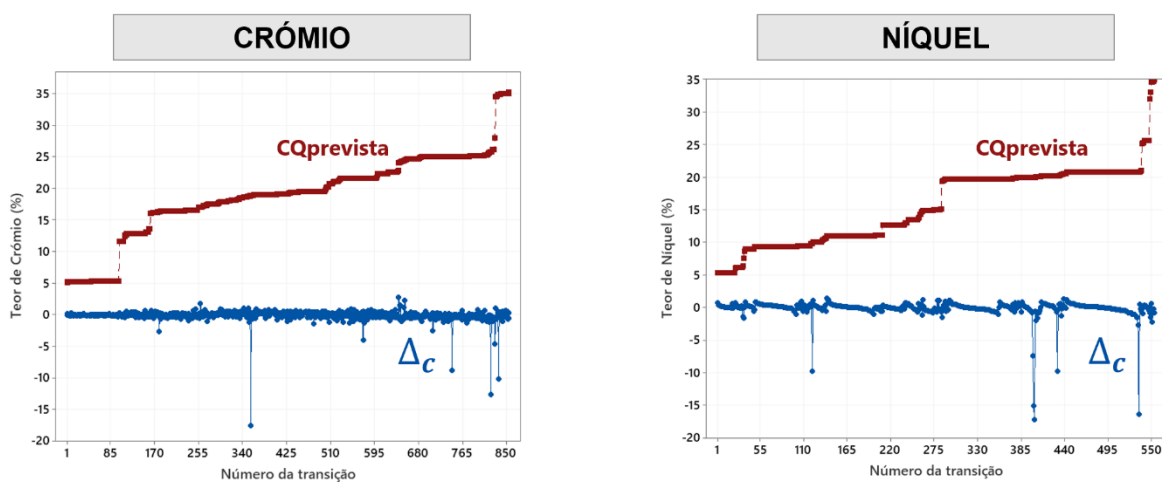


Figura 25 - Relação gráfica entre Δ_c e $CQ_{prevista}$.

Para ambos os elementos, a variação dos desvios composicionais, apesar de não apresentar um comportamento regular, intensifica-se a partir do ponto em que a composição química prevista suplanta os 5%, aproximadamente. Assim, é válido conjecturar que a ocorrência de alterações na constituição dos banhos tornar-se-á mais crítica após este limiar. A validação empírica desta hipótese conflui com o desenvolvimento de modelos a partir de uma base de dados pré-processada, à qual foi aplicada o seguinte filtro: $[CQ_{prevista}(Cr, Ni) > 5\%]$. A partir deste ponto, e com 1401 entradas na base de dados referentes à filtração efetuada, foi criado um modelo em *Machine Learning* (ML3.1) e outro em *Deep Learning* (DL3.1), seguindo a mesma conduta do que para os algoritmos ML2 e DL1, respetivamente. Os cenários complementares, com todos os elementos, foram também analisados na tentativa de diminuir os erros inerentes à previsão das composições químicas (algoritmos ML3.2 e DL3.2). A título investigativo, aplicou-se o filtro $[CQ_{prevista}(Cr, Ni) < 5\%]$, testando um algoritmo apenas com estes dados. Porém, os resultados obtidos foram insatisfatórios pois, a par de se perderem dados na filtração, passaram-se a prever *outputs* inferiores, o que aumentou a relevância do erro absoluto médio (EAM). Os procedimentos efetuados encontram-se esquematicamente representados na Figura 26.

Na Tabela 10 são apresentadas as métricas de comparação utilizadas, relativas aos modelos ML3.1 e DL3.1. Na metodologia 3, o desenvolvimento dos modelos em *Machine Learning* regeu-se pela análise *Random Forest* selecionada de acordo com o procedimento anteriormente descrito para os algoritmos ML1 e ML2. Similarmente, nos modelos em *Deep Learning*, fixou-se a parametrização utilizada em DL1. As curvas de aprendizagem e função de custo apresentam tendência semelhante às disponíveis nos Anexos V e VI, respetivamente, para ambos os algoritmos.

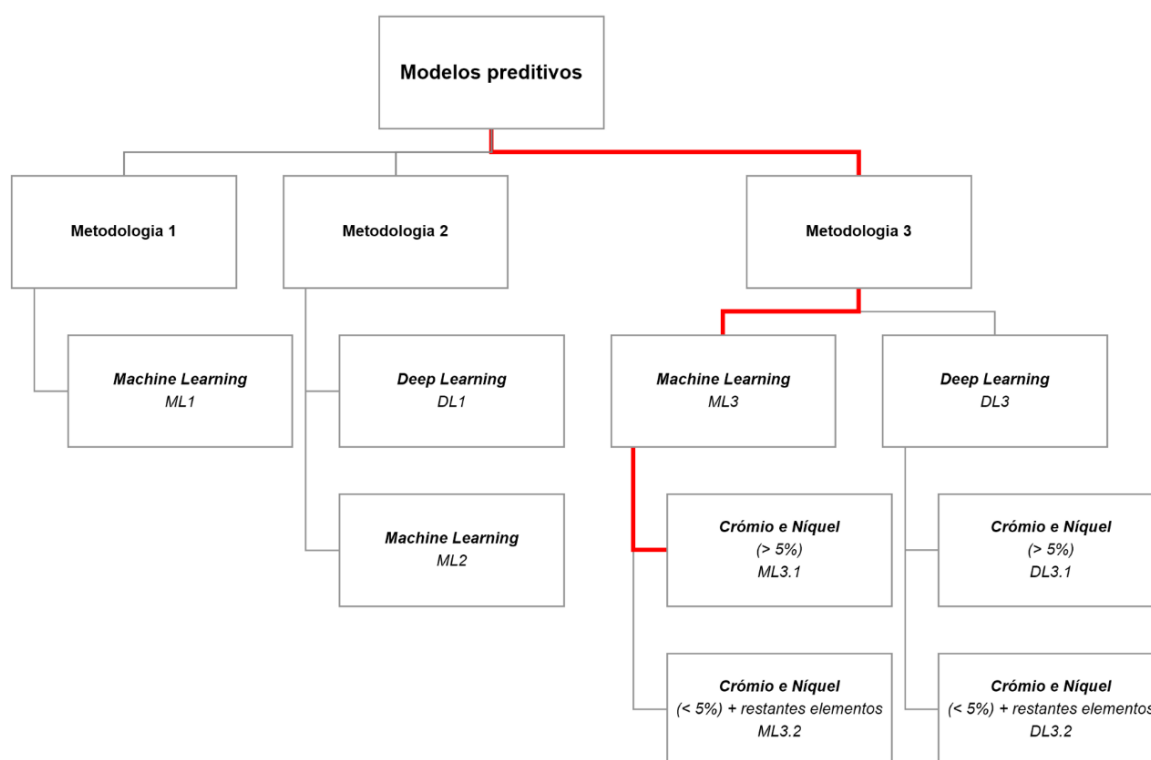


Figura 26 - Esquematização dos modelos preditivos construídos.

Tabela 10 - Métricas de avaliação dos algoritmos ML3.1 e DL3.1: resultados

Modelo	Elemento	R ²	EQM	EAM	EAPM
ML3.1	Cr	0,976	0,900	0,428	2,6%
	Ni	0,993	0,291	0,198	3,1%
DL3.1	Cr	0,989	0,444	0,416	2,9%
	Ni	0,971	0,312	0,224	3,6%

Analisando os resultados da tabela, é evidente a diminuição abrupta dos valores de EAPM face aos modelos anteriormente desenvolvidos. Este comportamento deriva da pré-seleção efetuada, que modificou a distribuição dos dados, comprovado pela observação da Figura 27 (“S_filtração” e “C_filtração” referem-se aos dados antes e após a aplicação do filtro $CQ_{prevista}(Cr, Ni) > 5\%$, respetivamente).

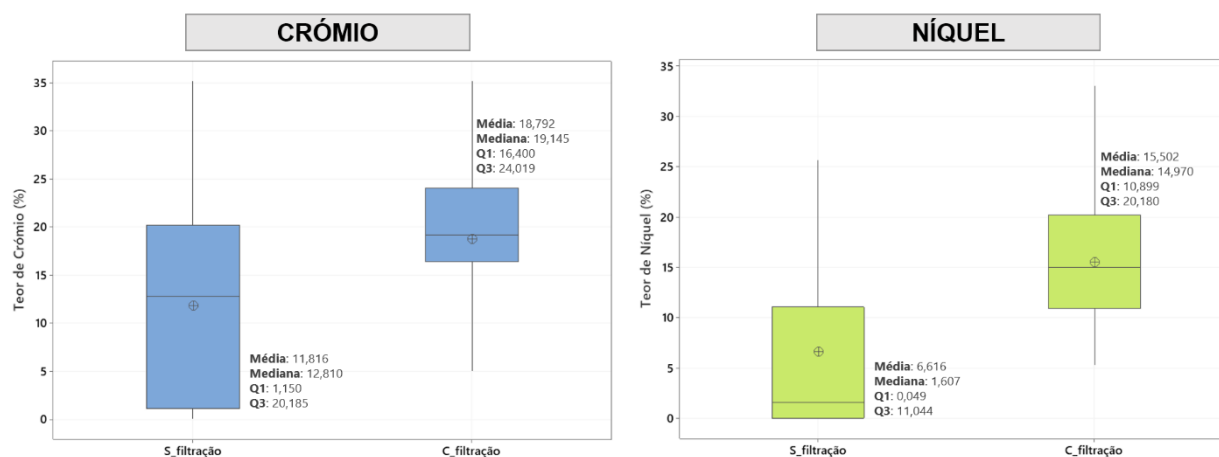


Figura 27 - Alteração da distribuição dos dados com a filtração (média assinalada nos diagramas).

Tanto para o Cr, como para o Ni, a pré-seleção dos dados reduziu a amplitude da respetiva distribuição, transladando-a para valores mais elevados. Esta modificação incrementou a capacidade de previsão dos modelos apesar da redução do volume de dados. O EAPM do Cr é inferior ao do Ni, o que corrobora as ilações retiradas da Figura 27: a média, a mediana, o primeiro e terceiro quartis são superiores no caso do primeiro elemento. Assim, seguindo este procedimento de seleção de informação, otimizaram-se os modelos ML2 e DL1, viabilizando a consecução do principal objetivo desta Dissertação.

Uma questão importante que surge da interpretação dos resultados relaciona-se com o desempenho superior do modelo ML3.1 face ao DL3.1. Considerando o poder computacional inerente ao desenvolvimento de algoritmos em *Deep Learning*, seriam expectáveis taxas de erro inferiores no modelo DL3.1. As redes neuronais adequam-se à resolução de problemas complexos através de técnicas de análise matemática sofisticadas, baseando-se no estudo de um grande volume de informação [53]. No caso da ZCP, apenas foram recolhidos dados relativos a um ano de produção, ou seja, desde abril de 2021 - momento da implementação dos protocolos de pré-análises químicas. Consequentemente, por razões externas ao processo de análise, poderá ter sido inviabilizada a afinação completa do modelo DL3.1. Estima-se que, automatizando o processo de recolha de dados em tempo real (utilizando as ferramentas adequadas como a padronização HTML), possibilitar-se-á a redução dos erros algorítmicos, particularmente em *Deep Learning*.

Finda esta etapa, procedeu-se ao desenvolvimento complementar dos modelos ML3.2 e DL3.2, estando os respetivos resultados patentes na Tabela 11. Similarmente aos modelos anteriores, reproduziu-se a parametrização utilizada em *Machine Learning* (ML2 e ML3.1) e *Deep Learning* (DL1 e DL3.1), sendo que as curvas de aprendizagem e a função de custo, respetivamente, apresentam tendência semelhante às disponíveis nos Anexos V e VI.

Tabela 11 - Métricas de avaliação dos algoritmos ML3.2 e DL3.2: resultados

Elemento	Modelo	R ²	EQM	EAM	EAPM	Elemento	Modelo	R ²	EQM	EAM	EAPM
C	ML3.2	0,964	0,002	0,019	13,5%	Ni	ML3.2	0,990	0,021	0,069	39,7%
	DL3.2	0,959	0,002	0,021	14,6%		DL3.2	0,993	0,016	0,071	32,4%
Co	ML3.2	-17,8	0,099	0,028	69,8%	P	ML3.2	0,599	0,000	0,002	21,5%
	DL3.2	0,380	0,000	0,012			DL3.2	-3,776	0,000	0,007	72,3%
Cr	ML3.2	0,935	0,015	0,082	7,8%	S	ML3.2	0,967	0,000	0,002	43,5%
	DL3.2	0,890	0,009	0,063	6,3%		DL3.2	0,908	0,000	0,007	
Cu	ML3.2	0,934	0,030	0,024	44,5%	Si	ML3.2	0,947	0,013	0,069	15,3%
	DL3.2	0,927	0,034	0,038	76,9%		DL3.2	0,935	0,017	0,080	17,7%
Mn	ML3.2	0,905	0,013	0,064	12,0%	V	ML3.2	0,991	0,001	0,009	27,9%
	DL3.2	0,946	0,008	0,062	11,4%		DL3.2	0,988	0,001	0,017	78,2%
Mo	ML3.2	0,733	0,411	0,087	49,3%	W	ML3.2	0,989	0,002	0,013	92,4%
	DL3.2	0,756	0,377	0,082	55,6%		DL3.2	0,970	0,005	0,066	
Nb	ML3.2	0,986	0,003	0,020	51,9%	Observação: os elementos assinalados a vermelho apresentam EAPM entre 95 e 100%					
	DL3.2	0,985	0,003	0,025	86,3%						

Debruçando-nos sobre os resultados da Tabela 11, são indubitáveis as melhorias introduzidas em ambos os modelos. Apesar de os erros absolutos percentuais médios superarem os 10%, verificam-se reduções significativas, principalmente para o Mn, Si e C, possivelmente devido às respetivas distribuições elencadas na Figura 24 - a mediana dos dados ocorre para valores mais elevados, diluindo a relevância do erro absoluto médio.

No caso do P e do S, foram também cominuídos os erros associados à previsão, em virtude da afinação da distribuição dos dados. Assistiu-se, simultaneamente, à diminuição generalizada dos coeficientes de determinação, reportando aos resultados da Tabela 9, devido à redução do volume de dados uma vez que foram excluídos todos os banhos metálicos cuja composição química prevista de Cr e Ni é superior a 5%. Contudo, a uniformização na distribuição dos dados utilizados para o desenvolvimento dos algoritmos ML3.2 e DL3.2, em detrimento da redução do seu volume, preconizou taxas de erro inferiores, estando a transmutação efetuada patente na Figura 28.

O Co, contudo, apresenta um comportamento inverso destacado, desde logo, pelo seu coeficiente de determinação. Na ZCP são produzidas e vazadas ligas de elevado teor em Co, sendo estes pontos reconhecidos como *outliers* quer na construção do diagrama de extremos e quartis, quer nas ferramentas de programação utilizadas, dado o carácter pontual da sua produção. Deste modo, e numa perspetiva hipotética, poderá ter sido incrementada a influência dos *outliers* na previsão dos teores de Co, em virtude da redução do volume de dados.

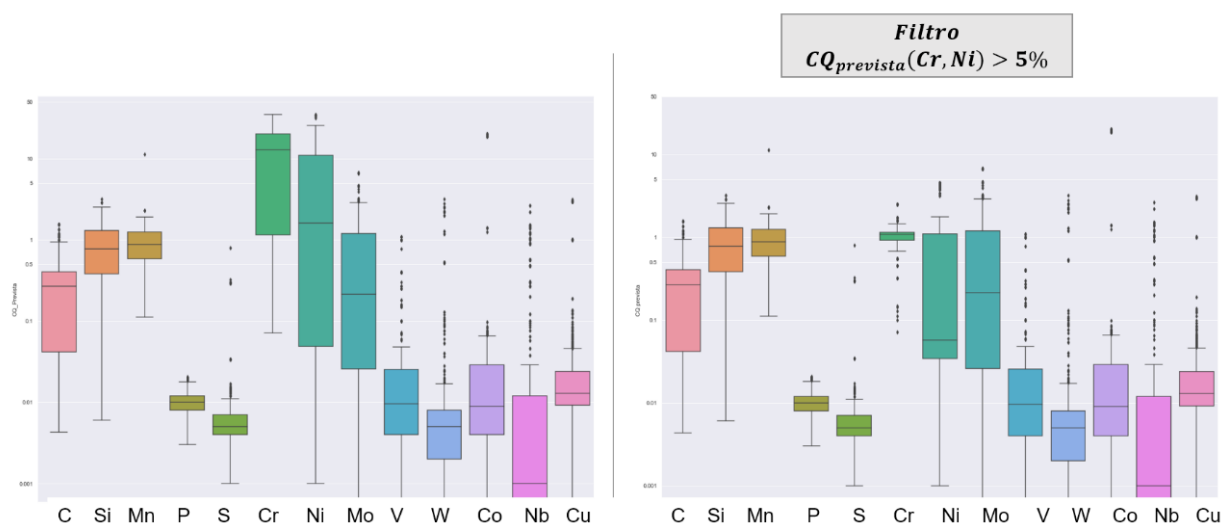


Figura 28 - Distribuição das composições químicas previstas após a aplicação do filtro $[CQ_{prevista}(Cr, Ni) > 5\%]$.

5.2. PARTE II: DESENHOS DE EXPERIÊNCIAS

Os resultados dos Desenhos de Experiências foram expressos através de gráficos de cubos, conforme apresentado nas Figuras 29 e 30. Estes gráficos são frequentemente utilizados em experiências fatoriais a dois níveis, representando, de um modo expedito, a relação entre a resposta do processo e a variação dos fatores em análise. Contemporaneamente, foi concretizado um estudo da influência do nível de cada fator na resposta. Lembra-se que os Desenhos de Experiências incidiram apenas sobre o estudo dos desvios composicionais relativos ao Cr e ao Ni, socorrendo-se do modelo ML3.1 devidamente otimizado.

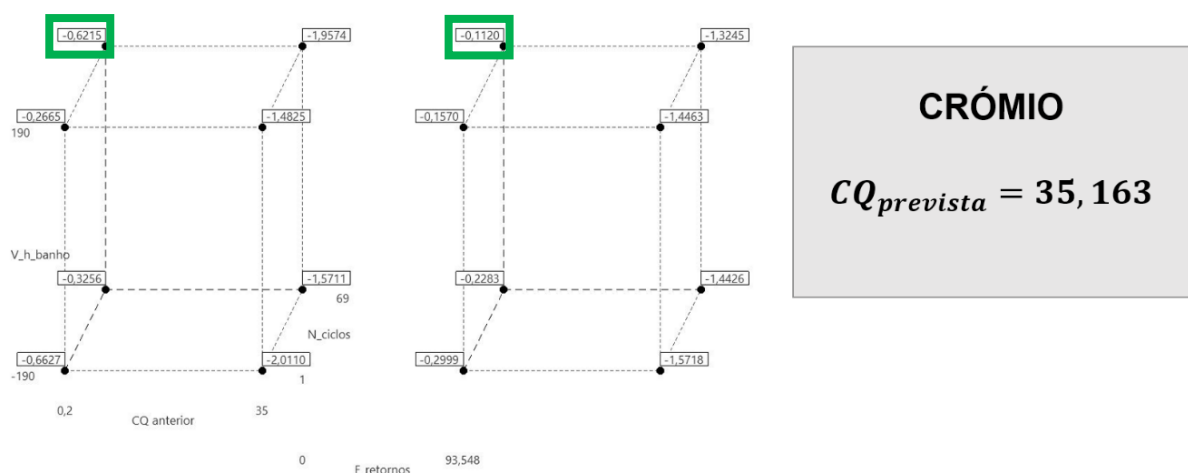


Figura 29 - Resultado da experimentação fatorial a dois níveis (Cr).

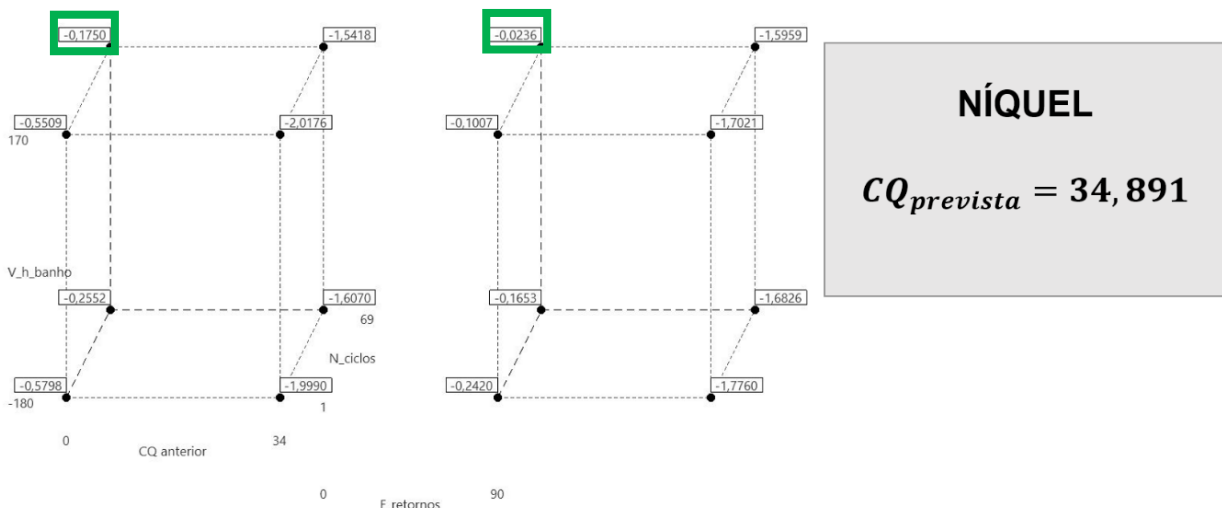


Figura 30 - Resultado da experimentação fatorial a dois níveis (Ni).

As coordenadas de cada vértice dos gráficos de cubos expostos representam o cálculo do desvio composicional, Δ_c , em função do nível de cada fator.

Nas experiências onde $CQ_{prevista}$ é maximizada, estão a ser favorecidos fenómenos de retenção, materializados pelo Δ_c negativo. Este comportamento traduz-se na predominância da perda de elementos de liga do banho metálico para o revestimento refratário face à redissolução química. Analisando os resultados das Figuras 29 e 30, é válido concluir que a retenção é minimizada para uma variação do nível do pé de banho (Δh_{banho}), fração de retornos ($F_{retornos}$) e número de ciclos superiores (N_{ciclos}). A influência da variável Δh_{banho} é explicada com base na área de contacto das paredes refratárias com o banho metálico: quanto maior for a respetiva cota, menor será a superfície exposta onde ocorrerá retenção metálica, atenuando o seu efeito. Por sua vez, um nível elevado de $F_{retornos}$ introduz no banho compostos com composição química próxima da de equilíbrio, *i.e.*, espécies com baixa atividade, mais suscetíveis de incorporarem permanentemente o refratário, diminuindo a quantidade metálica sob a forma livre. A variável N_{ciclos} traduz, essencialmente, o desgaste do refratário, considerando que à medida que prossegue a acumulação de resíduos de liga na interface com o banho metálico, menor será a possibilidade de retenção póstera. Assim, a área de exposição vai sendo gradualmente reduzida até ao seu ponto extremo, onde é eliminada a interface refratário-banho. Importa referir que, no caso dos revestimentos refratários neutros, os elementos de liga que se acumulam na sua interface com o banho metálico provêm do seu grau de desgaste.

Numa perspetiva termodinâmica, sabe-se que a retenção é demarcada pela reatividade das espécies, não dependendo, dentro de certos limites, da quantidade de um dado elemento no banho anterior. Contudo, atentando nos dados da Tabela 12, retiram-se conclusões opostas.

Tabela 12 - Taxas de influência calculadas pelo Minitab: nível máximo (+) de $CQ_{prevista}$

	Variável	Taxa de influência
Cr (+)	Δh_{banho}	5,52%
	$F_{retornos}$	17,14%
	N_{ciclos}	2,33%
	$CQ_{anterior}$	75,01%
Ni (+)	Δh_{banho}	3,16%
	$F_{retornos}$	7,57%
	N_{ciclos}	26,97%
	$CQ_{anterior}$	62,30%

Quando $CQ_{prevista}$ é maximizada, a composição química da liga anteriormente vazada ($CQ_{anterior}$) é a variável com maior grau de influência na minimização do Δ_c , devendo ser mantida no seu nível mínimo, em consonância com o apresentado nas Figuras 29 e 30. Analisando os dados da Tabela 12, conclui-se que níveis elevados de $CQ_{anterior}$ ativam ciclos de modificação da composição química do banho, iniciados pela redissolução de elementos retidos no vazamento prévio de uma liga distinta. Considerando que $\Delta_c < 0$, deduz-se que a retenção (após transição de liga) dos elementos redissolvidos do banho anterior é o fenómeno preponderante para altos valores de $CQ_{prevista}$. Consequentemente, níveis baixos de $CQ_{anterior}$ reduzirão a possibilidade de acumulação de elementos de liga no refratário de espécies redissolvidas, justificando a otimização de Δ_c para o nível mínimo desta variável.

Evidencia-se, simultaneamente, a taxa de influência considerável da variável N_{ciclos} nos desvios composicionais de Ni - 27%. Este elemento apresenta baixo potencial químico de oxigénio relativo à sua oxidação, encontrando-se maioritariamente sob a forma livre no banho metálico. Assim, a sua acumulação no refratário irá depender, preponderantemente, das características intrínsecas ao mesmo, estando as condições termodinâmicas favoráveis à retenção asseguradas. No caso do Cr, a retenção é função da fração metálica sob a forma livre suscetível de ser retida e daí a sua forte relação com $CQ_{anterior}$.

A análise dos desvios composicionais foi também efetuada para os níveis mínimos de $CQ_{prevista}$, segundo o mesmo procedimento. Os resultados são apresentados na Figura 31. Analogamente, foram calculadas as taxas de influência de cada variável na resposta, estando os resultados compilados na Tabela 13.

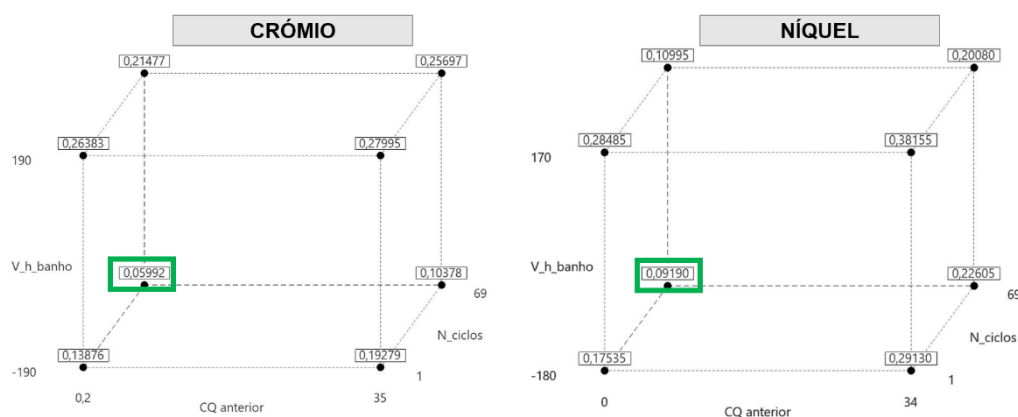


Figura 31 - Resultado da experimentação fatorial a dois níveis. $CQ_{prevista}(Cr) = 4,99$; $CQ_{prevista}(Ni) = 5,30$.

Fixando os níveis diminutos de $CQ_{prevista}$, obtiveram-se desvios composicionais positivos, o que evidencia o predomínio dos fenómenos de redissolução de elementos de liga. Aqui, a minimização de Δ_c ocorre para níveis inferiores de Δh_{banho} . Transpondo os resultados desta experimentação para o panorama de transição entre ligas, é esperado um aumento significativo da área de contacto com o refratário para oscilações positivas da variável Δh_{banho} . Consequentemente, decorrerá redissolução numa extensão superior, com incremento síncrono das modificações composicionais do banho.

Tabela 13 - Taxas de influência calculadas pelo Minitab: nível mínimo (-) de $CQ_{prevista}$

		Variável	Taxa de influência
Cr (-)		Δh_{banho}	56,53%
		$F_{retornos}$	0,43%
		N_{ciclos}	26,07%
		$CQ_{anterior}$	16,97%
Ni (-)		Δh_{banho}	16,68%
		$F_{retornos}$	1,76%
		N_{ciclos}	43,70%
		$CQ_{anterior}$	37,86%

Os resultados manifestados na Tabela 13 destacam um efeito insignificante (inferior a 2%) da variável $F_{retornos}$ na resposta. A redissolução química, em processos de Fundição por Modelo em Cera Perdida com Carapaça Cerâmica, depende de características intrínsecas aos banhos nomeadamente o coeficiente de transferência de massa que, por sua vez, é fortemente dependente da temperatura [65]. Assim, não é esperada uma relação significativa com a fração de retornos utilizada.

Identicamente ao caso anterior, para o Ni, há uma forte influência da variável N_{ciclos} no nível de Δ_c , contrariamente à Δh_{banho} , que não é tão determinante. Este comportamento é justificado pelos dados termodinâmicos relativos ao Ni, tal como explicado anteriormente. Consequentemente, a sua redissolução, preconizada pela retenção prévia, depende essencialmente da capacidade do refratário para acumular elementos entre vazamentos, culminada na variável N_{ciclos} . Os desvios composicionais do

Cr, por sua vez, são demarcados, maioritariamente, pelo nível da variável Δh_{banho} , como esperado em cenários onde ocorre redissolução química. A retenção e redissolução são acontecimentos conexos pelo que é também expectável um efeito significativo da variável $CQ_{anterior}$ quando $\Delta_c > 0$, considerando que está a decorrer a incorporação no banho dos elementos de liga antecipadamente retidos.

Com base nos Desenhos de Experiências estudados, tornou-se possível efetuar a parametrização correta das variáveis com influência direta nos desvios composicionais, minimizando-os nas produções diárias da ZOLLERN & Comandita Portugal.

5.3. CADINHOS DE Cr_2O_3 - Al_2O_3

A análise preliminar da relação entre a composição química do revestimento refratário na ocorrência de desvios composicionais iniciou-se pelo estudo das relações lineares expressas na Figura 32, através de diagramas cromáticos.

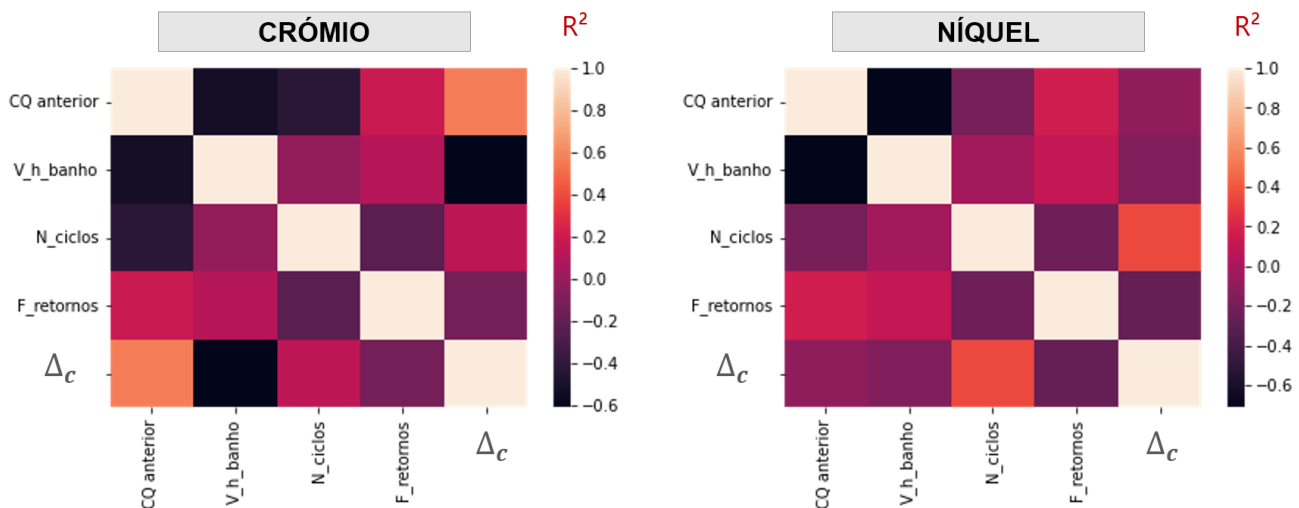


Figura 32 - Relação entre as variáveis de controlo nos banhos metálicos e o desvio composicional - (a) Cr; (b) Ni.

Tanto para o Cr como para o Ni, há um maior grau de aproximação linear, materializado pelos coeficientes de determinação (R^2), entre Δ_c , $CQ_{anterior}$ e N_{ciclos} . Neste sentido, foram construídos gráficos de contorno para estimar a dependência da resposta com base nas variáveis contínuas assinaladas. Aplicar metodologias preditivas nesta fase é inviável face ao volume reduzido de dados, traduzindo-se, por conseguinte, o comportamento de Δ_c numa escala tridimensional. A superfície de resposta visível na Figura 33 resulta da projeção dos valores Δ_c (alocados ficticiamente no eixo das cotas) em função dos níveis de $CQ_{anterior}$ e N_{ciclos} .

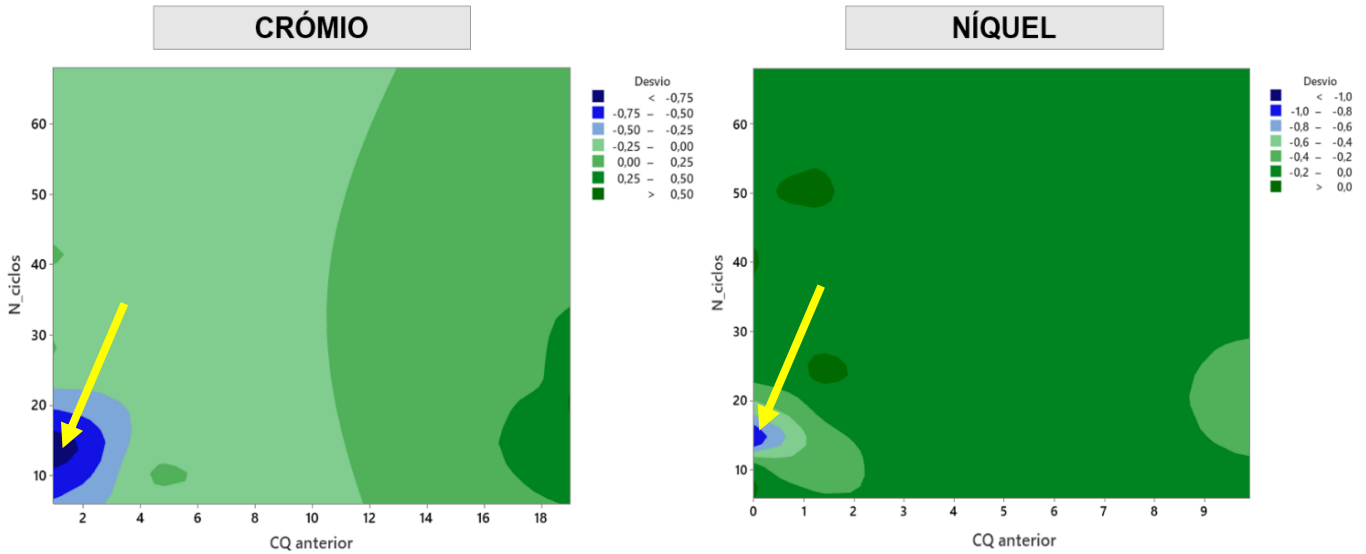


Figura 33 - Projeção das superfícies de resposta de Δ_c (Cr e Ni).

Atentando à Figura 33, conclui-se que o Ni apresenta desvios composicionais preponderantemente negativos, o que indicia a predominância da respetiva retenção no refratário. Para o Cr, não é expectável a fixação massiva nas paredes refratárias já que a afinidade química é inferior, considerando a constituição homóloga dos cadinhos de Cr_2O_3 - Al_2O_3 . Em ambas as representações, existe, destacadamente, uma zona azul escurecida, à qual está associado um elevado nível de Δ_c . Este comportamento apresenta-se contraditório uma vez que o maior desvio ocorre para níveis inferiores de N_{ciclos} e CQ_{anterior} . Nesta linha de análise, foi estudada a evolução de Δ_c ao longo das 12 transições de liga, conforme observável na Figura 34.

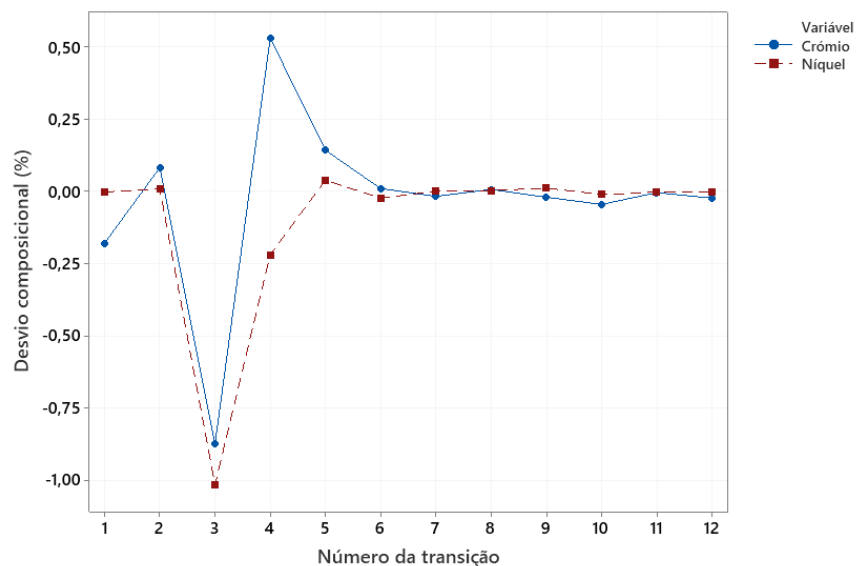


Figura 34 - Evolução de Δ_c ao longo das 12 transições de liga analisadas.

Tendo como referencial a representação gráfica, epiloga-se que, na transição número 3, decorre uma perda significativa de elementos de liga para o revestimento refratário, possivelmente por retenção, que se prolonga, no caso do Ni, até à transição 5, onde $\Delta_c = 0$. O teor de Cr, por sua vez, entre a terceira e quarta transições, sofre oscilações abruptas. Perante estas irregularidades comportamentais, foram compiladas na Tabela 14 os dados relativos às transições 3 e 4.

Tabela 14 - Dados das transições 3 e 4 (Cr e Ni)

Identificação da transição	Liga antecedente	Liga elaborada	Elemento
3 ($N_{ciclos} = 14$)	GS-20MnCr5 1,15% —————→	GX-6CrNi18-9 19,00%	Cr
	GS-20MnCr5 0,08% —————→	GX-6CrNi18-9 9,90%	Ni
4 ($N_{ciclos} = 21$)	GX-6CrNi18-9 19,00% —————→	GX-5CrNiMoNb18-10 18,75%	Cr
	GX-6CrNi18-9 9,90% —————→	GX-5CrNiMoNb18-10 11,25%	Ni

Verifica-se, na transição 3, um aumento significativo da quantidade de elementos de liga (Cr: +17,85%; Ni: +9,82%) disponível no banho para ser retida, contrariamente ao contexto da transição 4. Tal como já referido, o Ni é um elemento que tenderá a manter-se no banho sob a forma livre. Assim, não é esperada a predominância da redissolução química, em concordância com a distribuição dos respetivos desvios composicionais negativos. Ao Cr, por sua vez, está associada uma baixa atividade no seio do banho metálico à luz do seu elevado potencial químico de oxigénio relativo à sua oxidação. Deste modo, é esperado que suceda, após um grande pico de retenção, a redissolução desses elementos. Relembra-se que o nível de Δ_c espelha um balanço entre a ocorrência destes dois fenómenos, apresentando relação direta com a reatividade dos elementos. A implementação de cadinhos refratários de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispensa a utilização das tais “formas”³, que fundem aquando da primeira fusão, o que constitui uma grande vantagem pelo facto de eliminar um passo intermédio de cálculo no balanço das massas. Verifica-se, portanto, um contacto mais direto e imediato entre a carga e o cadinho refratário no momento da preparação dos banhos, o que poderá ter catalisado os fenómenos de difusão metálica, evidenciando as disparidades dos desvios composicionais nas primeiras transições efetuadas, *i.e.*, para baixos níveis de N_{ciclos} . Adicionalmente, foi observada a neutralização de Δ_c com a progressão dos vazamentos, o que poderá indiciar uma estabilização dos teores dos elementos de liga do banho, ao longo dos ciclos de utilização do refratário, no sentido da convergência com as composições estimadas pelo balanço teórico das massas. Conclui-se, deste modo, que a adição de Cr_2O_3 ao revestimento refratário poderá mitigar os desvios composicionais em ambiente fabril. Contudo, relembra-se que este estudo é baseado num número reduzido de transições experimentais, sendo fulcral uma recolha alargada de dados para conclusões mais fidedignas.

³As “formas” são utilizadas para moldar o interior do revestimento refratário nos fornos elétricos de indução de cadinho

6. CONCLUSÕES

A presente Dissertação centrou-se no desenvolvimento e estruturação de um sistema de controlo das composições químicas reais dos banhos metálicos, baseado na elaboração de um algoritmo com carácter preditivo sob condições dinâmicas, das quais se destacam os momentos de transição de liga. A atual metodologia utilizada pela ZOLLERN & Comandita Portugal, baseada apenas na monitorização composicional dos banhos através de sistemas estáticos de previsão e na experiência do operador responsável pelo cálculo das cargas, justifica a necessidade imperativa de sistematização dos métodos em prática, utilizando como referencial as premissas da *Indústria 4.0*.

O projeto operacionalizou-se em diferentes fases, das quais se destaca o estudo apriorístico dos desvios composicionais, *i.e.*, a diferença entre as composições previstas pelo balanço de massas e as obtidas por análise espectrométrica de emissão, de todos os banhos metálicos elaborados após uma determinada transição de liga. Definiu-se uma janela temporal de um ano, entre 2021 e 2022, período onde vigoraram os protocolos de pré-análises químicas no setor da fusão da empresa.

A execução deste trabalho sumariza-se nas seguintes etapas principais:

- Sinalização das variáveis com influência direta na ocorrência de modificações composicionais nos banhos metálicos;
- Recolha e tratamento de dados segundo o sequenciamento previamente definido;
- Determinação dos elementos de liga mais pérvios à ocorrência de desvios composicionais;
- Modelização e estruturação dos modelos preditivos em *Machine Learning*;
- Identificação das condições de minimização dos desvios composicionais.

Paralelamente, conduziu-se um estudo preliminar sobre o efeito da composição química do revestimento refratário dos fornos de fusão na ocorrência de desvios composicionais, circunscrito apenas à sinalização das variáveis, recolha e análise multidimensional dos dados à luz de procedimentos matemáticos simples.

O desvio composicional (Δ_c) traduz, a par da diferença supracitada, a predominância da retenção ($\Delta_c < 0$) no vazamento N , ou da redissolução ($\Delta_c > 0$) no vazamento $N + 1$. Os elementos mais críticos, deste ponto de vista, são o Cr e o Ni, considerando que os seus desvios composicionais assumem uma representatividade média de 60% no conjunto das transições mais recorrentes para a liga GS-20MnCr5.

Após o desenvolvimento de modelos-piloto iniciais com todos os elementos de liga, aplicou-se o filtro $CQ_{prevista}(Cr, Ni) > 5\%$ à base de dados construída, viabilizando a previsão dos teores de Cr e de Ni com um erro absoluto percentual médio de 2,9% em algoritmos de *Machine Learning*. Destaca-se a irregularidade comportamental dos desvios composicionais para teores previstos de Cr e Ni superiores a 5%, justificando assim a seleção efetuada.

Conclui-se, portanto, que um dos principais objetivos deste projeto foi alcançado.

Para os restantes elementos de liga (incluindo os banhos em que os teores de Cr e Ni são inferiores a 5%), apesar de os resultados se revelarem animadores, as previsões regem-se por taxas de erro fora das tolerâncias internas delineadas pela ZOLLERN & Comandita Portugal. Todavia, prevê-se que automatizando o processo de recolha de dados em tempo real, através de ferramentas de padronização HTML, se possa registar a mitigação das taxas de erro para níveis aceitáveis.

A experimentação fatorial a dois níveis permitiu a determinação das condições de minimização da retenção e redissolução de elementos de liga através da representação tridimensional das respostas. Fixando o valor máximo de $CQ_{prevista}$, a retenção é o fenómeno prevalente, sendo minorizada para baixos níveis de $CQ_{anterior}$, contrariamente às variáveis N_{ciclos} , Δh_{banho} e $F_{retornos}$, que devem ser conservadas no seu grau máximo para a respetiva otimização. Para níveis mínimos de $CQ_{prevista}$, predominam os fenómenos de redissolução, registando-se um efeito insignificante da variável $F_{retornos}$ na resposta (inferior a 2%). A minimização ocorre para baixos níveis de Δh_{banho} e $CQ_{anterior}$, em oposição a N_{ciclos} . As conclusões expostas validam-se para os elementos mais permeáveis à ocorrência de desvios composicionais: Cr e Ni. Os estudos preliminares da influência da composição química do revestimento refratário dos fornos de fusão na ocorrência de desvios composicionais denunciaram uma aproximação linear estabelecida entre este parâmetro e as variáveis N_{ciclos} e $CQ_{anterior}$. Registaram-se picos de Δ_c nas primeiras transições, ocorrendo a respetiva neutralização à medida que N_{ciclos} aumenta. O Ni, pela sua favorabilidade termodinâmica à retenção, não apresenta picos de redissolução metálica ($\Delta_c > 0$), contrariamente ao Cr, que intercala ambos os acontecimentos.

De forma generalizada, o projeto foi concluído com sucesso, superando o principal objetivo fixado.

6.1. PERSPETIVAS FUTURAS

Doravante, reveste-se de capital importância a implementação de um sistema automático de recolha de dados, permitindo o desenvolvimento de estratégias contínuas de treino dos algoritmos e consequente diminuição dos erros associados às previsões. Neste sentido, definiram-se as seguintes propostas para projetos futuros:

- Implementação de sistemas de recolha e armazenamento de dados automáticos, com deteção diligente de *outliers*;
- Desenvolvimento de modelos adequados à previsão dos teores de Co;
- Análise do efeito da temperatura nos desvios composicionais dos banhos metálicos;
- Estudo aprofundado dos fenómenos de redissolução química;
- Desenvolvimento da investigação preliminar relativa à influência da composição química do revestimento refratário nos desvios composicionais dos banhos metálicos;
- Implementação de uma metodologia de medição da pressão parcial de oxigénio nos banhos metálicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. R. Beeley and R. F. Smart, "1. Introduction", in *Investment Casting*: Maney Publishing for IOM3, the Institute of Materials, Minerals and Mining, 1995.
- [2] C. Poli, "Chapter 6 - Metal Casting Processes", in *Design for Manufacturing*, C. Poli Ed. Burlington: Butterworth-Heinemann, pp. 115-126, 2001.
- [3] S. Pattnaik, D. B. Karunakar, and P. K. Jha, "Developments in investment casting process - A review", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 212, no. 11, pp. 2332-2348, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.06.003>.
- [4] J. E. Gruzleski, "3.4 Permanent Mold Casting Processes", in *Microstructure Development during Metalcasting*: American Foundry Society (AFS), 2018.
- [5] C. BJG and K. Pillai, "Global Investment Casting Market Share Report", GVR-3-68038-896-1, 2020.
- [6] I. Milne, R. O. Ritchie, and B. Karihaloo, "1.18.3.1.3 Investment Casting (Lost Wax Process)", in *Comprehensive Structural Integrity, Volumes 1-10*: Elsevier, 2003.
- [7] D. U. Furrer and S. L. Semiatin, "12.6.2 Investment Casting", in *ASM Handbook, Volume 22B - Metals Process Simulation*: ASM International, 2010.
- [8] A. S. M. I. H. Committee, "75.1.1 Waxes", in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*: ASM International, 2010.
- [9] P. R. Beeley and R. F. Smart, "3.2 Brief History and Structure of Investment Casting Wax", in *Investment Casting*: Maney Publishing for IOM3, the Institute of Materials, Minerals and Mining, 1995.
- [10] A. S. M. I. H. Committee, "75.3.2 Cluster Design", in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*: ASM International, 2010.
- [11] A. S. M. I. H. Committee, "75.4.1 Mold Refractories", in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*: ASM International, 2010.
- [12] A. S. M. I. H. Committee, "75.4.7 Coating and Drying", in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*: ASM International, 2010.
- [13] A. S. M. I. H. Committee, "75.7 Mold Firing and Burnout", in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*: ASM International, 2010.
- [14] A. S. M. I. H. Committee, "75.8 Melting and Casting", in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*: ASM International, 2010.
- [15] A. S. M. I. H. Committee, "75.10 Inspection and Testing", in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*: ASM International, 2010.
- [16] E. Dötsch, "3.1.1.1 Quartzite Dry Masses", in *Inductive Melting and Holding - Fundamentals - Plants and Furnaces - Process Engineering (2nd Edition)*: Vulkan Verlag, 2013.
- [17] C. Schmitz, "2.1.3.7 Crucible Induction Furnaces", in *Handbook of Aluminium Recycling (2nd Edition) - Mechanical Preparation - Metallurgical Processing - Heat Treatment*: Vulkan Verlag, 2014.
- [18] V. Grachev, "Features of Cast Iron Smelting in Induction Crucible Furnaces", *Archives of Foundry Engineering*, vol. 17, 2017, doi: 10.1515/afe-2017-0088.
- [19] V. Rudnev and G. E. Totten, "29.2 Fundamental Principles of Induction Crucible Furnaces", in *ASM Handbook, Volume 04C - Induction Heating and Heat Treatment*: ASM International, 2014.
- [20] S. American Foundry, "5.4.2 Melting Efficiencies", in *Ductile Iron Handbook*: American Foundry Society (AFS), 2010.
- [21] P. Buliński *et al.*, "Numerical and experimental investigation of heat transfer process in electromagnetically driven flow within a vacuum induction furnace",

- Applied Thermal Engineering*, vol. 124, pp. 1003-1013, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.099>.
- [22] S. I. Gertsyk and V. A. Smirnova, "Technology of Melting an Invar in an Induction Furnace", *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2019, no. 6, pp. 647-650, 2019, doi: 10.1134/S0036029519060119.
- [23] A. S. M. I. H. Committee, "12.5.1 Crucible Wall Scrapers", in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*: ASM International, 2010.
- [24] P. Mullinger and B. Jenkins, "11.4 Ceramic Refractory Materials", in *Industrial and Process Furnaces - Principles, Design and Operation*: Elsevier, 2008.
- [25] D. M. Stefanescu, "11.3.2 Refractory Linings", in *ASM Handbook, Volume 1A - Cast Iron Science and Technology*: ASM International, 2017.
- [26] V. A. Kukartsev, A. I. Trunova, and A. V. Kukartsev, "Thermal Analysis of Quartzite Used to Line a Crucible-Equipped Industrial-Frequency Induction Furnace", *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 55, no. 3, pp. 220-222, 2014, doi: 10.1007/s11148-014-9692-1.
- [27] M. Industrials. "Chrome Alumina." <http://www.magna-industrials.com/chrome-alumina.asp> (acedido a 21 de março de 2022).
- [28] Z. Yu, Z. Liu, F. Ye, and L. Xia, "Corrosion mechanism of magnesia-chrome and alumina-chrome refractories in E-scrap smelting", *Ceramics International*, vol. 48, no. 2, pp. 2693-2703, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.054>.
- [29] M. Nath, K. Dana, S. Gupta, and H. Tripathi. *Hot corrosion behavior of slip-cast alumina-chrome refractory crucible against molten glass*, *Materials and Corrosion*, vol. 65, no. 5, pp. 742-747, 2014, doi: 10.1002/maco.201206813.
- [30] W. A. Al-douri, T. J. Davies, A. A. Ogwu, and H. G. Emblem, "Solid state chemistry of alumina-chromia-magnesia and related refractories", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 13, no. 21, pp. 1543-1545, 1994, doi: 10.1007/BF00626504.
- [31] M. Nath, S. Song, Y. Li, and Y. Xu, "Effect of Cr_2O_3 addition on corrosion mechanism of refractory castables for waste melting furnaces and concurrent formation of hexavalent chromium", *Ceramics International*, vol. 44, no. 2, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.207>.
- [32] W. Wang, L. Xue, T. Zhang, L. Zhou, J. Chen, and Z. Pan, "Thermodynamic corrosion behavior of Al_2O_3 , ZrO_2 and MgO refractories in contact with high basicity refining slag", *Ceramics International*, vol. 45, no. 16, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.049>.
- [33] A. Huang, Y. Wang, H. Gu, and Y. Zou, "Dynamic interaction of refractory and molten steel: Effect of alumina-magnesia castables on alloy steel cleanliness", *Ceramics International*, vol. 44, no. 18, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.327>.
- [34] W. Sanders. "What is Optical Emission Spectroscopy (OES)?" [https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2017/10/25/optical-emission-spectroscopy-\(oes\)/](https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2017/10/25/optical-emission-spectroscopy-(oes)/) (acedido a 15 de março de 2022).
- [35] P. Haribhakti, P. B. Joshi, and R. Kumar, "5.4 Optical Emission Spectroscopy", in *Failure Investigation of Boiler Tubes - A Comprehensive Approach*: ASM International, 2018.
- [36] B. A. Miller, R. J. Shipley, R. J. Parrington, and D. P. Dennies, "16.1 Optical Emission Spectroscopy", in *ASM Handbook, Volume 11 - Failure Analysis and Prevention*: ASM International, 2021.
- [37] T. R. Dulski, "14.1.1 Optical Designs", in *A Manual for the Chemical Analysis of Metals: (MNL 25)*: ASTM International, 1996.

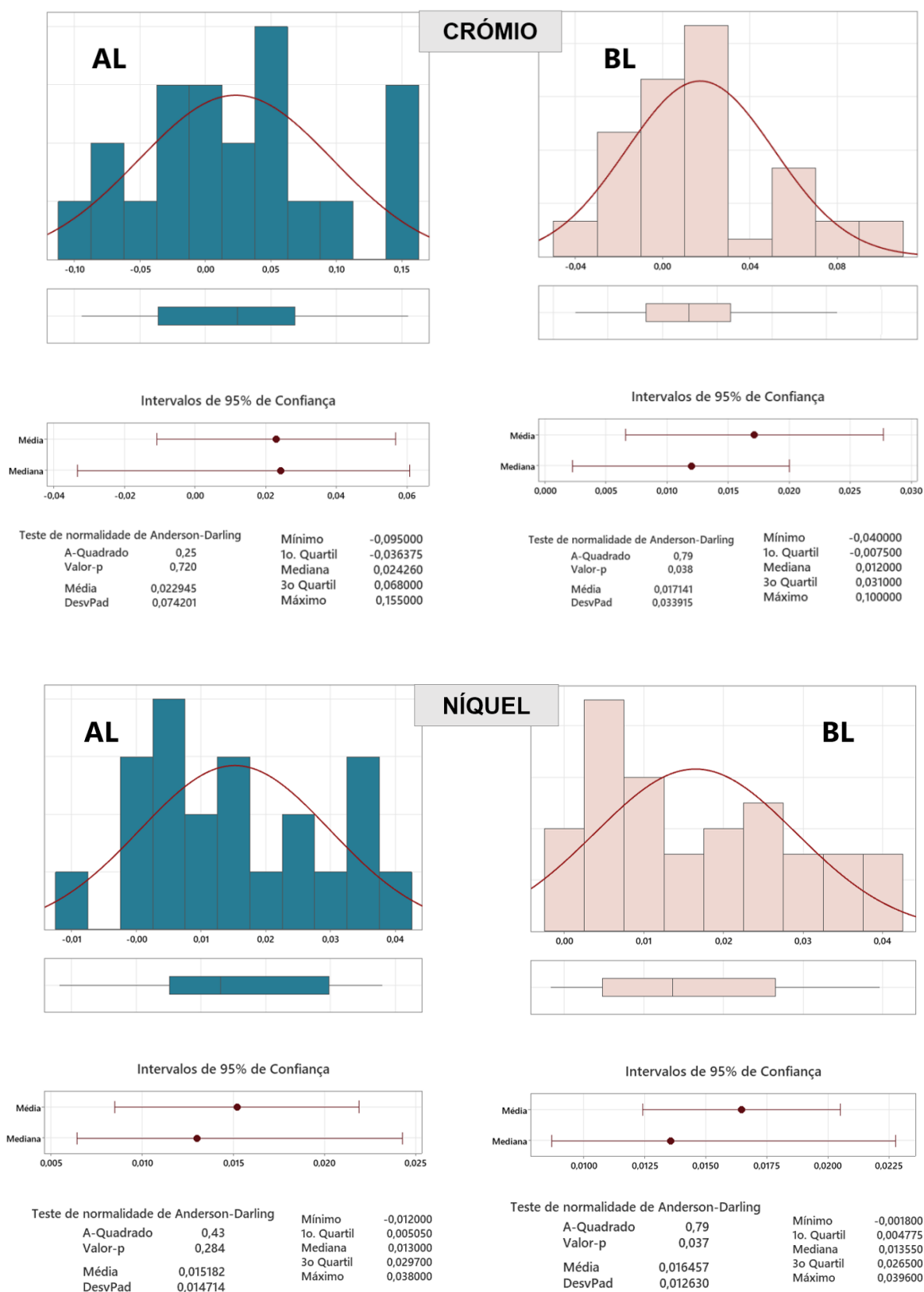
- [38] P. Desré and F. Hodaj, "Les diagrammes d'Ellingham", in *Thermodynamique des matériaux*, E. Sciences Ed., pp. 113-118, 2010.
- [39] S. D. Cramer and B. S. Covino, Jr., "4.2.1 Galvanic Cell Reactions", in *ASM Handbook, Volume 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*: ASM International, 2003.
- [40] Z.-K. Liu and Y. Wang, "7.2 Ellingham Diagram and Buffered Systems", in *Computational Thermodynamics of Materials*: Cambridge University Press, 2016.
- [41] U. o. Cambridge. "The Ellingham diagram." https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php (acedido a 7 de junho de 2022).
- [42] L.-Q. Chen, "Chemical potential and Gibbs free energy", *MRS Bulletin*, vol. 44, no. 7, pp. 520-523, 2019, doi: 10.1557/mrs.2019.162.
- [43] P. Desré and F. Hodaj, "Le potentiel chimique et conditions d'équilibre entre phases", in *Thermodynamique des matériaux*, E. Sciences Ed., pp. 37-40, 2010.
- [44] P. Beeley, "6 - Quality assessment and control", in *Foundry Technology (Second Edition)*, P. Beeley Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 319-361, 2001.
- [45] E. Dötsch, "3.3.5 Process Control System", in *Inductive Melting and Holding - Fundamentals - Plants and Furnaces - Process Engineering (2nd Edition)*: Vulkan Verlag, 2013.
- [46] J. P. de Souza, *Design of Experiments: its importance in the efficient Project Management* in 22nd International Conference on Production Research, Paraná, Brasil, 2013.
- [47] A. P. Bartés, X. T.-M. Llabrés, P. G. Cintas, L. P. Fernández, and I. S. Vidal, "Diseños factoriales", in *Métodos Estadísticos*, E. UPC Ed. Barcelona, 1997.
- [48] I. C. Education. "Machine Learning." <https://www.ibm.com/cloud/learn/machine-learning> (acedido a 27 de junho de 2022).
- [49] W.-H. Weng, "Machine Learning for Clinical Predictive Analytics", in *Leveraging Data Science for Global Health*, L. A. Celi, M. S. Majumder, P. Ordóñez, J. S. Osorio, K. E. Paik, and M. Somai Eds. Cham: Springer International Publishing, pp. 199-217, 2020.
- [50] P. Netrapalli, "Stochastic Gradient Descent and Its Variants in Machine Learning", *Journal of the Indian Institute of Science*, vol. 99, no. 2, pp. 201-213, 2019, doi: 10.1007/s41745-019-0098-4.
- [51] I. C. Education. "K-Nearest Neighbors Algorithm." <https://www.ibm.com/topics/knn> (acedido a 27 de junho de 2022).
- [52] F. Livingston, "Implementation of Breiman's Random Forest Machine Learning Algorithm," *Machine Learning Journal Paper*, pp. 1-13, 2005.
- [53] F. Emmert-Streib, Z. Yang, H. Feng, S. Tripathi, and M. Dehmer, "An Introductory Review of Deep Learning for Prediction Models With Big Data", *Frontiers in Artificial Intelligence*, Review vol. 3, 2020, doi: 10.3389/frai.2020.00004.
- [54] I. C. Education. "Neural Networks." <https://www.ibm.com/cloud/learn/neural-networks> (acedido a 21 de junho de 2022).
- [55] G. Erboz, *How To Define Industry 4.0: Main Pillars Of Industry 4.0* in Managerial trends in the development of enterprises in globalization era, Nitra, Eslováquia, 2017.
- [56] V. C. Pinheiro. "Indústria 4.0 a Quarta Revolução industrial." https://www.compete2020.gov.pt/destaques/detalhe/Industria_4ponto0 (acedido a 27 de julho de 2022)

- [57] F. Chiarello, P. Belingheri, and G. Fantoni, "Data science for engineering design: State of the art and future directions", *Computers in Industry*, vol. 129, p. 103-447, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compind.2021.103447>.
- [58] S. J. Qin and L. H. Chiang, "Advances and opportunities in machine learning for process data analytics", *Computers & Chemical Engineering*, vol. 126, pp. 465-473, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.04.003>.
- [59] N. R. Council, "Massive data in Science, Technology, Commerce, National Defense, Telecommunications, and other endeavors", in *Frontiers in Massive Data Analysis* T. N. A. Press Ed. Washington, D.C., 2013.
- [60] H.-J. Lunk, "Discovery, properties and applications of chromium and its compounds", *ChemTexts*, vol. 1, no. 1, p. 6, 2015, doi: 10.1007/s40828-015-0007-Z.
- [61] U. o. Cambrige. "The interactive Ellingham diagram." https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php (acedido a 9 de junho de 2022).
- [62] D. Mazumdar and J. W. Evans, "Elements of Mathematical Modeling", in *Modeling of Steelmaking Processes*, C. Press Ed., pp. 140-141, 2010.
- [63] I. La Fé-Perdomo, J. A. Ramos-Grez, I. Jeria, C. Guerra, and G. O. Barrionuevo, "Comparative analysis and experimental validation of statistical and machine learning-based regressors for modeling the surface roughness and mechanical properties of 316L stainless steel specimens produced by selective laser melting," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 80, pp. 666-682, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.06.021>.
- [64] M. Bonavita and P. Laloyaux, "Machine Learning for Model Error Inference and Correction", *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, vol. 12, no. 12, 2020, doi: <https://doi.org/10.1029/2020MS002232>.
- [65] M. Gao, J. Gao, Y. Zhang, and S. Yang, " Evaluation of Mass Transfer Coefficient during Scrap Melting", *Metals*, vol. 11, no. 9, pp. 1368, 2021, doi: <https://doi.org/10.3390/met11091368>

ANEXO I: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS QUE MAIS TRANSITAM PARA GS-20MnCr5

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	W	Co	Nb	Cu
GX4CrNi13-4													
Teor mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	3,50	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
Teor máximo	0,06	0,70	1,30	0,02	0,02	13,50	5,00	0,70	0,05	0,05	0,10	-	0,10
GX22CrNi17													
Teor mínimo	0,20	0,40	0,40	0,00	0,00	16,20	1,10	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00
Teor máximo	0,27	0,90	0,90	0,02	0,02	17,80	1,90	0,05	-	0,05	0,10	-	0,10
GS-42CrMo4													
Teor mínimo	0,38	0,00	0,60	0,00	0,00	0,90	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Teor máximo	0,45	0,60	1,00	0,02	0,02	1,20	0,15	0,30	0,05	0,05	0,10	0,02	0,10
36CrNiMo4													
Teor mínimo	0,32	0,10	0,50	0,00	0,00	0,90	0,90	0,15	-	-	-	-	-
Teor máximo	0,40	0,40	0,80	0,04	0,04	1,20	1,20	0,30	-	-	-	-	-

ANEXO II: ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS DESVIOS COMPOSICIONAIS DO CR E DO NI - GRUPOS AL E BL⁴



⁴No conjunto das transições mais recorrentes para a liga GS-20MnCr5

ANEXO III: TESTES ESTATÍSTICOS EFETUADOS PARA A DISTRIBUIÇÃO DOS DESVIOS COMPOSICIONAIS DO CR E DO NI

I. Testes de *Grubbs* e de normalidade

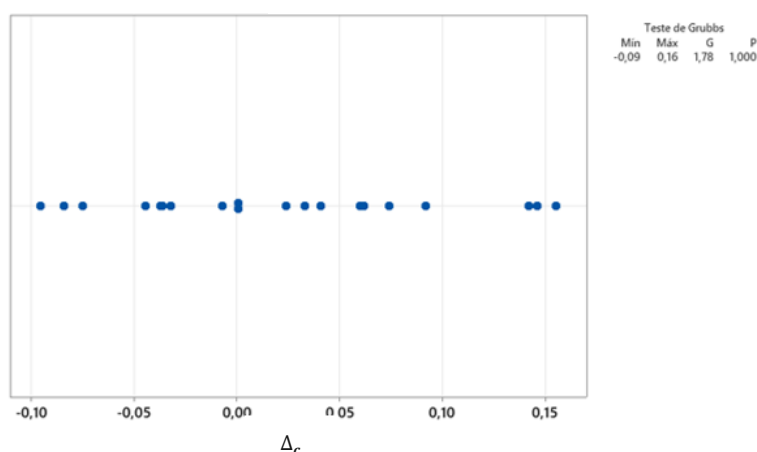
Hipótese nula	Todos os dados são provenientes da mesma população normal
Hipótese alternativa	O menor ou o maior valor é um <i>outlier</i>
Nível de significância	$\alpha = 0,05$

▪ Crómio - Transições do grupo AL

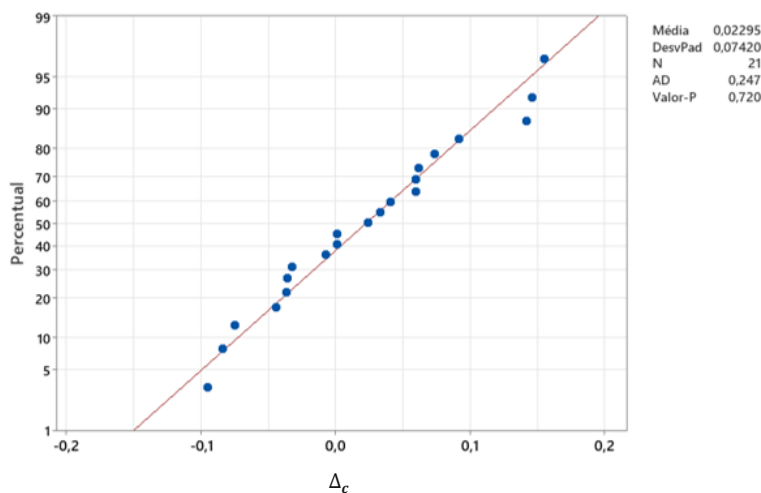
Teste de *Grubbs*

Variável	N	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	G	P
Δ_c	21	0,0229	0,0742	-0,0950	0,1550	1,78	1,000

Gráfico de *outlier* de Δ_c



Teste de normalidade

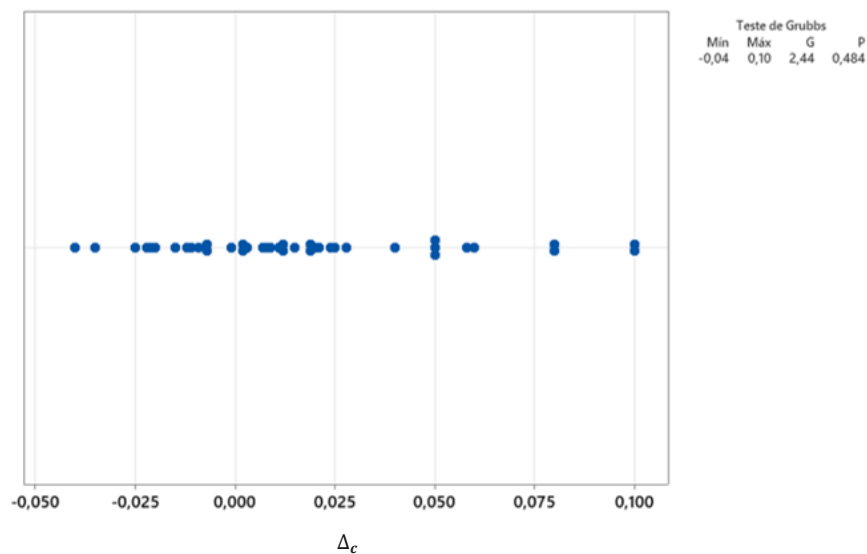


Crómio - Transições do grupo BL

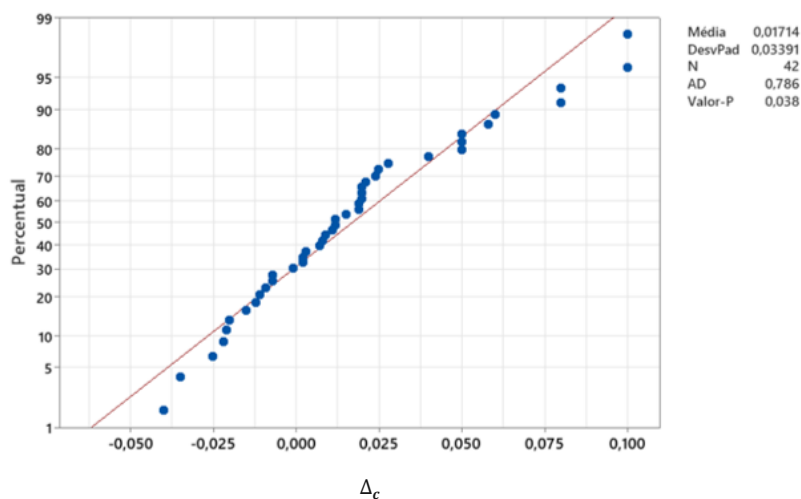
Teste de Grubbs

Variável	N	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	G	P
Δ_c	39	0,01714	0,03391	-0,04000	0,10000	2,44	0,484

Gráfico de outlier de Δ_c



Teste de normalidade

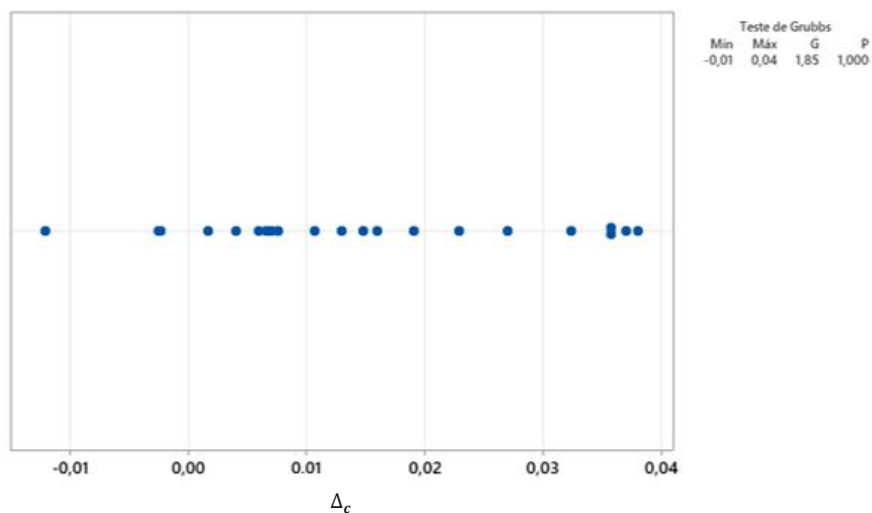


▪ Níquel - Transições do grupo AL

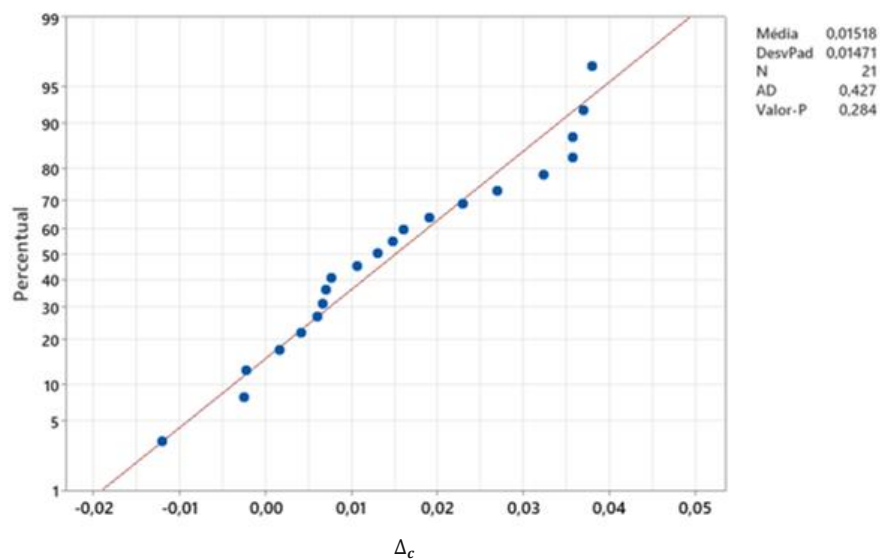
Teste de Grubbs

Variável	N	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	G	P
Δ_c	21	0,01518	0,01471	-0,01200	0,03800	1,85	1,000

Gráfico de outlier de Δ_c



Teste de normalidade

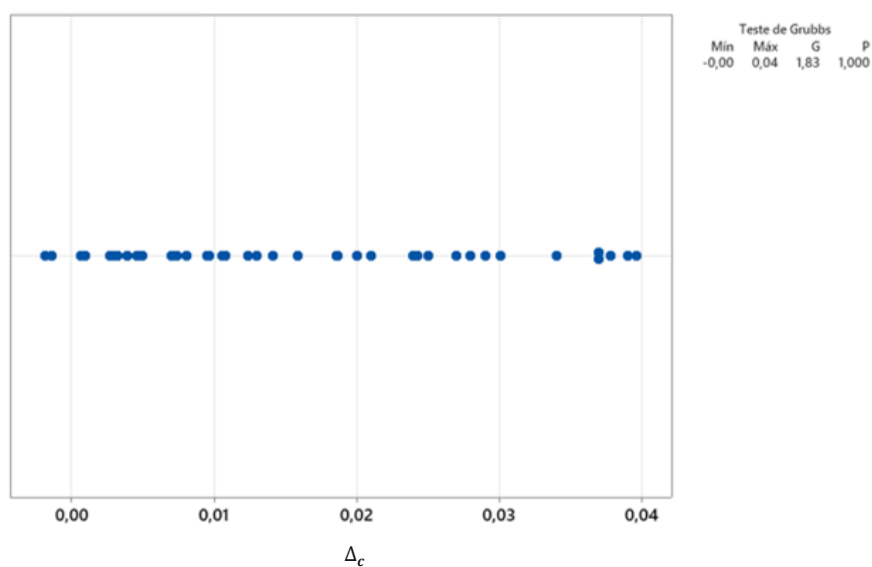


▪ Níquel - Transições do grupo BL

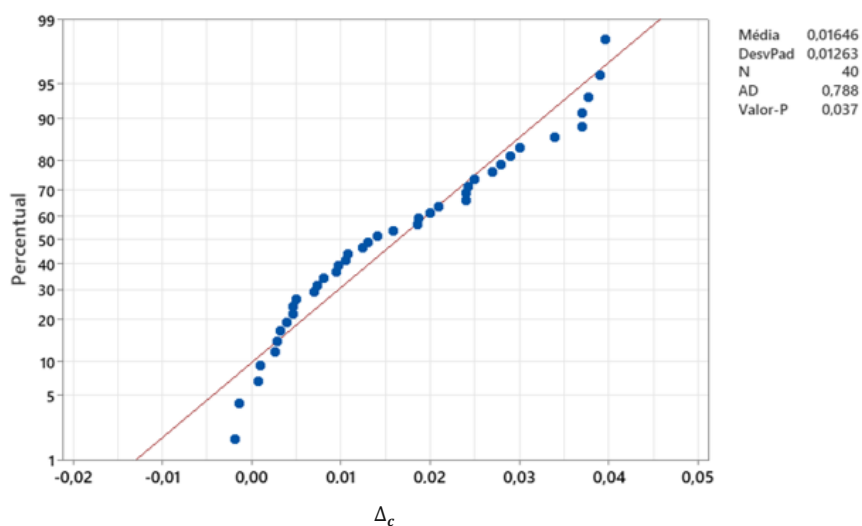
Teste de *Grubbs*

Variável	N	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	G	P
Δ_c	39	0,01646	0,01263	-0,00180	0,03960	1,83	1,000

Gráfico de *outlier* de Δ_c



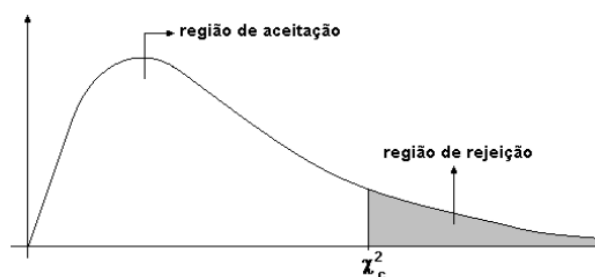
Teste de normalidade



II. Testes de homogeneidade - *qui-quadrado*

Elemento	Grupo	Graus de liberdade	χ^2 (calculado)	χ^2 (crítico)
Cr	AL	20	4,799	31,410
	BL	38	7,329	55,758
Ni	AL	20	0,285	31,410
	BL	38	1,158	55,758

Como o qui-quadrado calculado é inferior ao crítico, os dados encontram-se na região de aceitação. Assim, com um erro de 5% podemos afirmar que os valores registados se encontram homogeneamente distribuídos, o que nos dará uma boa indicação para a representatividade dos dados.



ANEXO IV: MATRIZES DE DESENHO UTILIZADAS NOS DESENHOS DE EXPERIÊNCIAS FATORIAIS

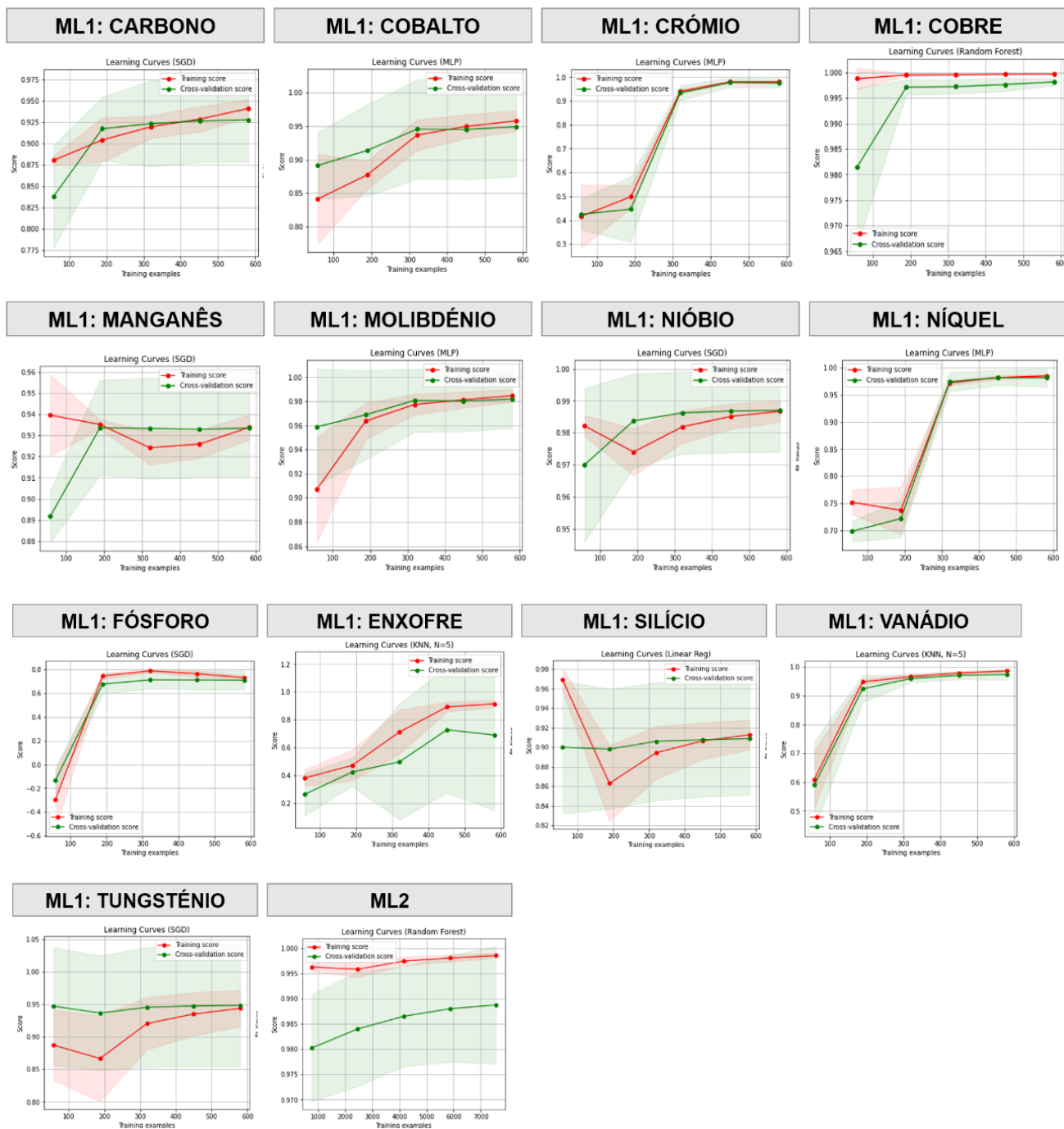
▪ Crómio

$CQ_{prevista}$	Fatores			
	$CQ_{anterior}$	ΔH_{banho}	N_{ciclos}	$F_{retornos}$
35,163 (+)	0,2	-190	69	0,000
	35,0	-190	1	93,548
	35,0	190	1	0,000
	35,0	190	1	93,548
	0,2	-190	1	93,548
	0,2	190	1	93,548
	0,2	190	69	93,548
	35,0	190	69	0,000
	0,2	-190	69	93,548
	0,2	190	69	0,000
	35,0	-190	1	0,000
	0,2	190	1	0,000
	35,0	190	69	93,548
	0,2	-190	1	0,000
	35,0	-190	69	93,548
	35,0	-190	69	0,000
4,99 (-)	35,0	190	69	0,000
	0,2	-190	69	93,548
	35,0	190	1	0,000
	0,2	190	69	93,548
	0,2	-190	69	0,000
	0,2	190	1	93,548
	35,0	190	1	93,548
	35,0	190	69	93,548
	35,0	-190	1	0,000
	35,0	-190	69	0,000
	0,2	-190	1	0,000
	0,2	190	1	0,000
	0,2	-190	1	93,548
	0,2	190	69	0,000
	35,0	-190	1	93,548
	35,0	-190	69	93,548

▪ Níquel

$CQ_{prevista}$	Fatores			
	$CQ_{anterior}$	ΔH_{banho}	N_{ciclos}	$F_{retornos}$
34,891 (+)	34	170	69	90
	34	-180	1	90
	0	-180	1	0
	0	170	69	0
	34	170	1	90
	34	-180	1	0
	0	-180	69	0
	0	-180	69	90
	34	170	1	0
	0	-180	1	90
	0	170	1	0
	34	170	69	0
	34	-180	69	0
	0	170	1	90
	34	-180	69	90
	0	170	69	90
5,3 (-)	34	-180	1	0
	0	170	1	0
	0	170	69	90
	34	170	1	90
	34	170	69	90
	0	170	69	0
	34	-180	1	90
	0	-180	1	0
	0	170	1	90
	0	-180	1	90
	34	170	1	0
	34	170	69	0
	0	-180	69	90
	0	-180	69	0
	34	-180	69	90
	34	-180	69	0

ANEXO V: CURVAS DE APRENDIZAGEM DOS ALGORITMOS ML1 E ML2



ANEXO VI: FUNÇÃO DE CUSTO DO ALGORITMO DL1

