



INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL PARA PREDIÇÃO DA POROSIDADE DE MATERIAIS CERÂMICOS FABRICADOS POR *FREEZE CASTING*

RAFAEL GASPAR BESSA DE OLIVEIRA

**PROJETO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL PARA PREDIÇÃO
DA POROSIDADE DE MATERIAIS CERÂMICOS
FABRICADOS POR *FREEZE CASTING***

RAFAEL GASPAR BESSA DE OLIVEIRA

Orientador: PROF. DR. ALYSSON MARTINS ALMEIDA SILVA, ENM/UNB

PROJETO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**PUBLICAÇÃO ENM.PG - XXX/AAAA
BRASÍLIA-DF, 09 DE NOVEMBRO DE 2021.**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL PARA PREDIÇÃO
DA POROSIDADE DE MATERIAIS CERÂMICOS
FABRICADOS POR *FREEZE CASTING***

RAFAEL GASPAR BESSA DE OLIVEIRA

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO MECÂNICO.

APROVADA POR:

Prof. Dr. Alysson Martins Almeida Silva, ENM/UnB
Orientador

Prof. Dr. Jones Yudi Mori Alves da Silva , ENM/UnB
Examinador interno

Prof. Dr. Edson Paulo da Silva, ENM/UnB
Examinador interno

BRASÍLIA, 09 DE NOVEMBRO DE 2021.

FICHA CATALOGRÁFICA

RAFAEL GASPAR BESSA DE OLIVEIRA

Inteligência Artificial para Predição da Porosidade de Materiais Cerâmicos Fabricados por *Freeze Casting*

2021xv, 147p., 201x297 mm

(ENM/FT/UnB, Engenheiro Mecânico, Engenharia Mecânica, 2021)

Projeto de Graduação - Universidade de Brasília

Faculdade de Tecnologia - Departamento de Engenharia Mecânica

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

RAFAEL GASPAR BESSA DE OLIVEIRA (2021) Inteligência Artificial para Predição da Porosidade de Materiais Cerâmicos Fabricados por *Freeze Casting*. Projeto de Graduação em Engenharia Mecânica, Publicação xxx/AAAA, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 147p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Rafael Gaspar Bessa de Oliveira

TÍTULO: Inteligência Artificial para Predição da Porosidade de Materiais Cerâmicos Fabricados por *Freeze Casting*.

GRAU: Engenheiro Mecânico ANO: 2021

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias deste projeto de graduação e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor se reserva a outros direitos de publicação e nenhuma parte deste projeto de graduação pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Rafael Gaspar Bessa de Oliveira

bessaraid@gmail.com

Agradecimentos

Não faltaram emoções, crises, superações e muita garra durante esta longa jornada, cuja conclusão dependeu do apoio imprescindível das pessoas que menciono aqui.

Primeiramente, agradeço aos meus pais do fundo do meu coração, por todo o amor, carinho e confiança. Foram o alicerce da minha força e são a mão de apoio que me ergue de qualquer dificuldade.

Agradeço a minha namorada, Caroline Ulguim, pela companhia, por acreditar em mim e por promover a minha confiança e ambição. É tudo mais fácil com você do lado. Cada dia lhe admiro mais.

Agradeço a minha equipe Apuama Racing e aos meus amigos, que também fizeram parte desta história. Aprendemos e rimos juntos, o que parecia impossível se tornou um prazeroso desafio e uma boa história. Eis o poder da amizade. Agradeço aos meus amigos e companheiros de projeto que me acompanharam em tantas noites de estudo e se tornaram meus referenciais nesta academia: Blanck, Brasil, Brenda, Gabriel, John, Thalia, Osório, Uruguai, Xorão. Admiro muito vocês.

Agradeço aos grandes professores da UnB, pelo brilho nos olhos, a inquietação, os sonhos, a crença de que podemos chegar em qualquer lugar, as inúmeras oportunidades, pelos conselhos e o oceano de sabedoria que trouxeram consigo. Agradeço em especial aos professores Alysson, Fortaleza, Possebon, Diniz e Aline.

Por fim, agradeço ao antigo Rafael Bessa que construiu esta jornada, que mudou, que buscou amigos, forjou laços, encontrou estas referências de excelência, que nunca desistiu do que poderia ser, que no desespero encontrou soluções e no fim, como engenheiro, projetou o seu novo caminho.

Resumo

Freeze Casting é um processo de fabricação inovador, que possibilita controlar e desenvolver diferentes microestruturas. Diversas pesquisas têm sido realizadas para determinar os efeitos de diferentes composições e técnicas aplicadas sobre a microestrutura resultante. Além disso, novas técnicas e variações do método têm sido desenvolvidas recentemente. No entanto, existem poucas pesquisas sobre a predição destas microestruturas.

Este projeto propõe utilizar modelos de inteligência artificial para a predição da porosidade. Os modelos são treinados a partir de um banco de dados de artigos experimentais, e tem seus hiperparâmetros ajustados. Desta forma, realiza-se a predição da porosidade a partir dos parâmetros mais relevantes do processo de fabricação.

Para embasar a tomada de decisão no projeto e identificar limitações inerentes ao banco de dados, foi realizada a análise exploratória dos dados. Em seguida, foram desenvolvidos três modelos pela biblioteca H2O, dentre eles duas árvores de decisão e uma rede neural. A rede neural apresentou performance levemente superior aos outros modelos, obtendo o R^2 , coeficiente de Pearson, médio de 0.640 entre os resultados para diferentes *seeds*.

PALAVRAS CHAVE: **Freeze casting, cerâmica, porosidade, microestrutura, predição de porosidade, redes neurais, árvores de decisão, inteligência artificial.**

Abstract

Freeze Casting is an innovative manufacturing process that makes it possible to control and develop different microstructures. Several researches have been carried out to determine the effects of different compositions and techniques over the resulting microstructure. Furthermore, new techniques and variations of the method have been developed recently. However, there is little research on the prediction of these microstructures.

This project proposes to use artificial intelligence models to predict porosity. Models are trained from a database of experimental articles and have their hyperparameters adjusted. In this way, the porosity is predicted from the most relevant parameters of the manufacturing process.

To support the decision making in the project and to identify limitations inherent to the database an exploratory analysis was carried out. Three models were developed from the H2O library, among them two decision trees and one neural network. The neural network model performed slightly better than the other models, obtaining the R^2 , Pearson's coefficient, with an average of 0.640 in the results for different seeds.

KEYWORDS: Freeze casting, ceramic, porosity, microstructure, forecasting , neural networks, artificial intelligence, decision trees.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.2 OBJETIVO	4
1.3 ETAPAS	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA E METHODI ORDINATIO	5
2.2 MATERIAIS POROSOS	6
2.2.1 CERÂMICAS	6
2.2.2 POROSIDADE	7
2.3 <i>Freeze Casting</i>	9
2.3.1 MÉTODO DE RESFRIAMENTO	10
2.3.2 EFEITO DO SOLVENTE.....	12
2.3.3 EFEITO DOS ADITIVOS	14
2.3.4 EFEITO DO CONGELAMENTO.....	16
2.3.5 RESUMO DOS EFEITOS	17
2.3.6 <i>Freeze Casting</i> , DADOS E IA	20
2.4 INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL	20
2.4.1 ÁRVORES DE DECISÃO.....	21
2.4.2 REDES NEURAIS	23
2.5 CONJUNTO DE DADOS	24
3 METODOLOGIA	26
3.1 ANÁLISE EXPLORATÓRIA.....	26
3.1.1 DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS	26
3.2 SELEÇÃO E TREINAMENTO DE MODELOS	30
3.2.1 SELEÇÃO DE MODELOS.....	30
3.2.2 DADOS NULOS	31
3.2.3 CATEGORIAS COM POUCAS AMOSTRAS	31
3.2.4 TREINAMENTO, OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS E ROBUSTÊS	32
4 RESULTADOS.....	33
4.1 HIPERPARÂMETROS	33

4.2	IMPORTÂNCIA DOS PARÂMETROS	34
4.3	RESULTADOS E PERFORMANCE.....	35
5	CONCLUSÃO	39
6	PROPOSTA DE ESTUDOS FUTUROS.....	40
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

LISTA DE FIGURAS

1	Publicações e citações sobre <i>freeze casting</i>	1
2	Publicações e citações sobre <i>freeze casting</i> por categoria. Fonte: [Web of Science].....	2
3	Palavras chaves pelo tema <i>freeze casting</i>	5
4	Comparação de propriedades entre metais, cerâmicas e polímero [H. Le Ferrand 2019].	7
5	Aplicações do materiais pelo diâmetro do poro [Kozo Ishizaki 2013].	8
6	Etapas do processo de <i>freeze casting</i> [Deville 2008].....	9
7	Diâmetros de poros em μm obtidos por <i>freeze casting</i> em diferentes estudos. Cada barra representa um estudo diferente, [Deville 2010].	10
8	[Bai et al. 2015] Comparação entre o método unidirecional (A) e o bidirecional (D) de resfriamento em <i>freeze casting</i> . Em A e B, apenas um gradiente vertical de temperatura δT_v é aplicado, a nucleação ocorre simultaneamente em todos substratos, resultando em várias micro-estruturas lamelares e curtas em diferentes direções(C). Em D e E, os 2 gradientes de temperatura, ΔT_v vertical e ΔT_H horizontal, resulta em uma onda de propagação da frente fria que gera uma estrutura lamelar com preferência de direção única (F).....	11
9	Orientações das estruturas de hidroxiapatita lamelares por diferentes taxas de resfriamento e ângulos de calço [Bai et al. 2015].....	12
10	Diferentes microestruturas obtidas por <i>freeze casting</i> a partir de diferentes composições da pasta [Gaudillere and Serra 2016].	13
11	Diferentes microestruturas obtidas por <i>freeze casting</i> com diferentes solventes [Scotti and Dunand 2018].....	13
12	Microestrutura de alumina sinterizada com carregamento de sólido de (a) 45% e (b) 50%[Sofie and Dogan 2001].	15
13	Porosidade vs volume percentual água em azul, canfeno em vermelho, TBA em verde) [Scotti and Dunand 2018].	15
14	Resistência compressiva normalizada (água em azul, canfeno em vermelho, TBA em verde) [Scotti and Dunand 2018].....	16

15	Taxa de crescimento vs taxa de nucleação de um cristal. $\Delta T = T_m - T$, onde T_m é a temperatura de congelamento e T é a temperatura real. O ponto “A” se refere ao ponto de baixo super-resfriamento (temperatura maior), “B” é o ponto de alto super-resfriamento (temperatura menor) e “O” indica o ponto crítico de super-resfriamento, onde as taxas são iguais [Li et al. 2012].....	17
16	Nano partículas de Al_2O_3 . Em (a) $1^{\circ}C/min$, em (b) $0.5^{\circ}C/min$ [Lu 2010].....	17
17	<i>Underfitting vs Overfitting</i>	21
18	Exemplo hipotético de árvore de decisão para previsão do par genes, [Kingsford 2008]. Os gráficos em pizza são as folhas das árvores e representam a quantidade de “Nãos” em vermelho e “Sims” em verde.....	22
19	Strutura da rede neural por [Liu et al. 2020].....	23
20	Top 5 da contagem de amostras por: (a) Nome do Sólido (b) Nome do Fluido (c) Tipo da Amostra.....	27
21	Distribuição de porosidade das 3 amostras mais frequentes pelas categorias: (a) Nome do Sólido (b) Nome do Fluido (c) Tipo da Amostra.	28
22	Correlação entre os parâmetros numéricos.	30
23	Importância Escalada dos parâmetros.	35
24	Performance dos modelos para o seed 42, porosidade prevista versus porosidade verdadeira: (a) DRF (b) GBM (c) DLE.	37
25	Distribuição de erro dos modelos para o seed 42 por tipo de material: (a) DRF (b) GBM (c) DLE.	38

LISTA DE TABELAS

1	Rankeamento pelo Methodi Ordinatio.....	6
2	Resumo das relações entre fatores críticos e seus efeitos na microestrutura para sistemas aquosos.	18
3	Resumo das relações entre fatores críticos e seus efeitos na microestrutura para sistemas não-aquosos.....	19
4	Tabelas do Banco de Dados, [Scotti and Dunand 2018]	25
5	Média de performance obtida entre os <i>seeds</i> para cada modelo pelos dados de teste.	35
6	Performance de cada modelo por <i>seed</i> . "NaN"representa valores não calculados.	36

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

Freeze Casting é um tema inovador na área de ciência dos materiais. A partir dos anos dois mil, o número de publicações e citações sobre este tema tem crescido de forma acelerada (Figura 1). *Freeze Casting* é um processo de fabricação versátil que permite o controle de propriedades fundamentais do material, capaz de gerar materiais com alta porosidade, conectividade entre poros e resistência elevadas [Li et al. 2012]. Os materiais fabricados por este processo possuem propriedades que os tornam ótimos filtros de separação, distribuidores de líquidos ou de gás, isolantes térmicos e acústico. Estes materiais tem encontrado aplicações em diversas áreas, incluindo a engenharia biomédica e nanotecnologia (Figura 1 e Figura 2).

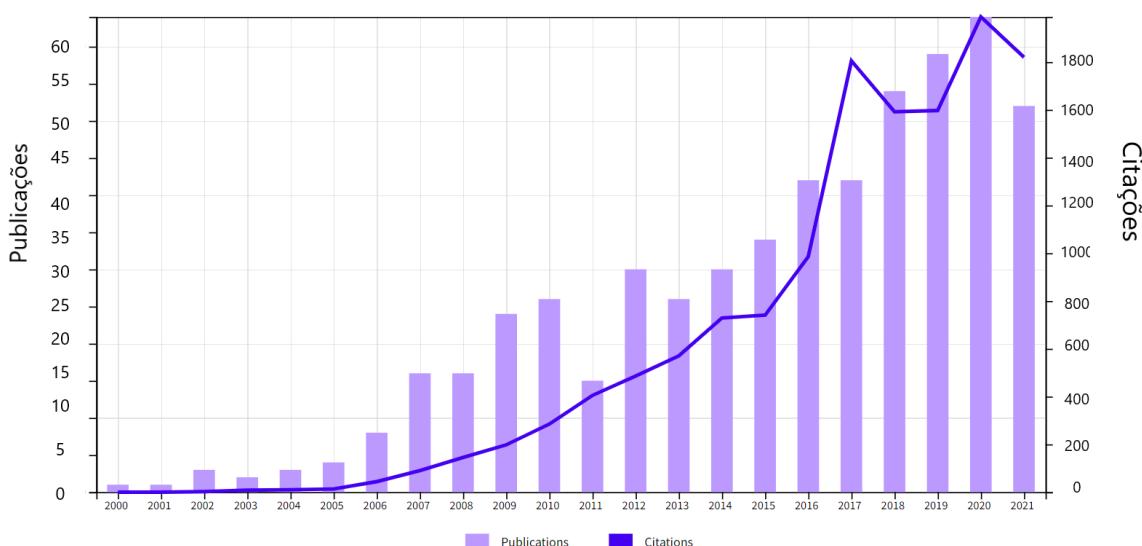


Figura 1: Publicações e citações sobre *freeze casting* entre os anos 2000-2021. Fonte: [Web of Science].

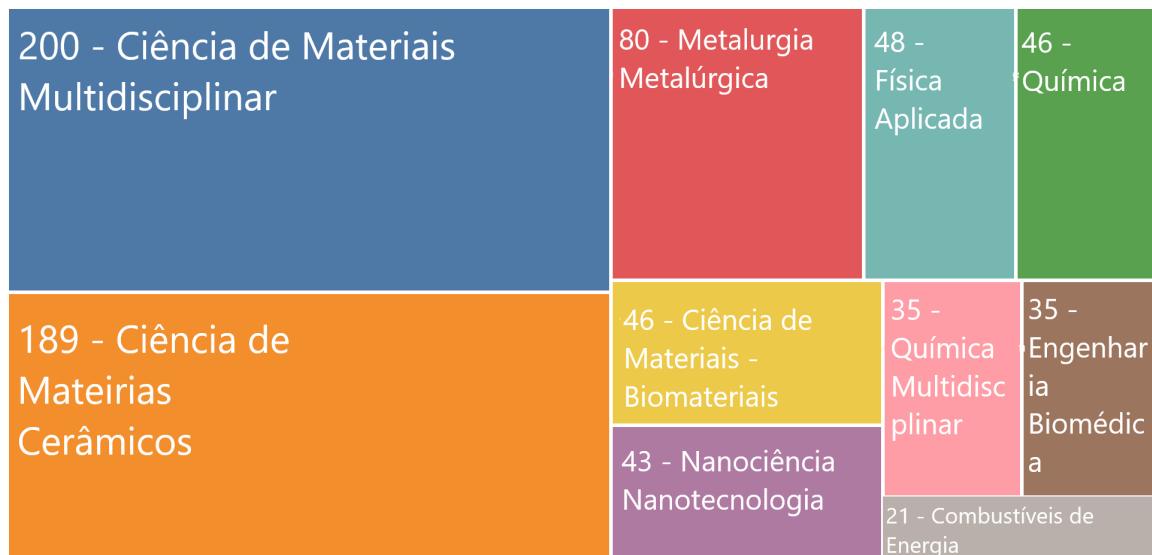


Figura 2: Publicações e citações sobre *freeze casting* por categoria. Fonte: [Web of Science].

Em comparação com outros métodos de fabricação, a versatilidade do *Freeze Casting* é comprovada por diferentes razões. Primeiro, permite formar poros abertos com canais interconectados ou com gradientes de tamanho [Li et al. 2012]. Segundo, permite obter materiais de alta porosidade (25% - 90%) [Deville 2008]. E também, é capaz de produzir materiais de formas complexas com baixo custo instrumental. A simplicidade instrumental e seu custo efetivo tornam o *freeze casting* o método de fabricação ideal de produtos quase acabados, sejam eles cerâmicas porosas, metais ou polímeros [Li et al. 2012]. Além disso, este método de fabricação também apresenta ótimos resultados de resistência apesar da alta porosidade, o que o torna um excelente candidato para aplicações biônicas como em ossos e em dentes [Li et al. 2012]. Em adição, também é um processo interessante para o desenvolvimento de produtos farmacêuticos, pois a microestrutura pode estimular as interações entre a matriz e o solvente, melhorando o efeito e promovendo a dissolução dos ingredientes, como por exemplo, em tabletes farmacêuticos[Szepes et al. 2007]. Devido a remoção da água durante o processo, também se obtém a melhora do tempo de vida em estoque de produtos como vacinas e injetáveis [Li et al. 2012], afinal a remoção de água reduz a probabilidade de sobrevivência de microorganismos.

Apesar da grande variedade de microestruturas e de configurações no processo de *freeze casting*, existem poucos estudos sobre a previsão das propriedades resultantes no fim do processo. A previsão também é uma tarefa complexa, dada a diversidade de configurações e suas relações variáveis com a microestrutura. Dentre os parâmetros da microestrutura, a porosidade é a propriedade de maior interesse.

A inteligência artificial, "IA", é uma ferramenta que permite lidar com diferentes tipos de dados, com relações não-lineares e complexas entre si. É uma tecnologia que também tem se tornado popular, encontrando aplicações na área de ciência dos materiais, sendo uma forma

de prever resultados de processos onde as variáveis e relações são muito complexas para serem equacionadas. Este tipo de ferramenta demanda uma grande quantidade de dados para o treinamento do algorítimo. Desenvolver e atualizar uma base de dados dos experimentos científicos tem sido um desafio generalizado na área de ciência dos materiais e da química [Butler et al. 2018].

Recentemente, [Scotti and Dunand 2018] disponibilizaram uma base de dados com mais de 500 artigos sobre *freeze casting*, possibilitando análises de dados dos artigos de forma consolidada e permitindo o treinamento de algorítimos.

Este projeto irá desenvolver um algoritmo de IA, a fim de utilizar todos os dados acessíveis para prever a porosidade de um determinado material da forma mais precisa e particular possível.

1.2 Objetivo

O objetivo deste projeto será desenvolver um modelo capaz de prever a porosidade resultante do processo de *freeze casting* para um dado conjunto de parâmetros selecionados.

1.3 Etapas

Para alcançar este objetivo são realizados os seguintes procedimentos:

1. Acessar o banco de dados.
2. Selecionar os parâmetros relevantes.
3. Realizar a análise exploratória dos dados tendo em vista a importância dos parâmetros abordados na introdução.
4. Selecionar modelos inteligência artificial.
5. Testar, variar e ajustar hiperparâmetros de cada modelo.
6. Analisar e comparar os resultados obtidos entre os modelos.
7. Selecionar o modelo de melhor performance.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Análise Bibliométrica e Methodi Ordinatio

Primeiramente, é realizada uma busca pelo tema “Freeze Casting” na base *Web of Science* para contextualizar o cenário deste tema. Utiliza-se o software *Vos-Viwer* para gerar *clusters* dos subtemas encontrados. Na Figura 3, observa-se a importância da porosidade, pois é o subtema mais frequente e, inclusive, na frente da própria propriedade mecânica. De forma geral, a maior parte das pesquisas são recentes, a partir de 2010, e novos temas e aplicações relacionados ao *freeze casting* continuam a surgir como aplicações em: filtros, impressões 3D, aerogel, propriedades térmicas, etc. Esta visão permite entender o contexto, as necessidades e os interesses que estão surgindo com este tema, embasando a necessidade de compreender melhor a porosidade, tendo em vista que é o subtema de maior atenção pela comunidade científica.

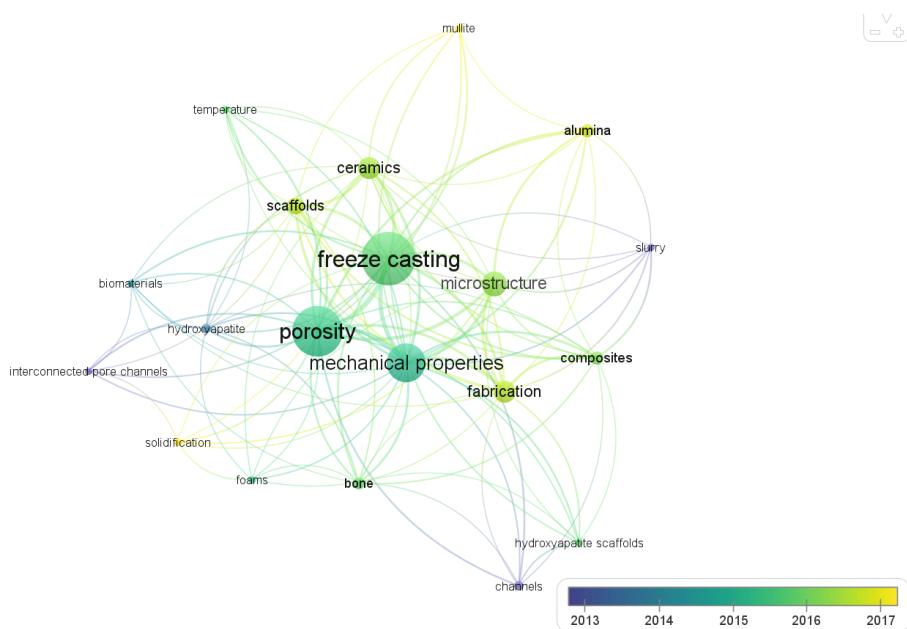


Figura 3: Palavras chaves pelo tema *freeze casting*.

Em seguida, uma consulta mais restrita e personalizada é realizada, procurando relacionar *freeze casting* com algoritmos, predição, porosidade, inteligência artificial, aprendizado de máquinas, entre outros. Esta base selecionada é utilizada para aplicação da análise biométrica, “Methodi Ordinatio”, com objetivo de selecionar artigos de maior importância e relevância para este projeto. O método consiste em ranquear por relevância os artigos selecionados a partir do fator de impacto, ano de publicação e número de citações [Regina Negri Pagani 2015]. O ranqueamento é obtido utilizando $\alpha = 8$ para um maior peso para artigos recentes, o fator de impacto é obtido pelo JCR (*Journal Citations Reports*) de 2019 e a base de artigos obtidos pelo *Web of Science*. O resultado, para o top 10, na Tabela 1 serve como estímulo e sugestão de base de pesquisa deste estudo.

Tabela 1: Ranqueamento pelo Methodi Ordinatio.

Ranking	Título	Fonte
1	<i>Freeze casting casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering</i>	BIOMATERIALS
2	<i>Freeze casting of porous materials: review of critical factors [...]</i>	INTERNATIONAL MATERIALS REVIEWS
3	<i>Freeze casting casting - A review of processing, microstructure [...]</i>	PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE
4	<i>Fabrication of HA/TCP scaffolds with a graded and porous [...]</i>	ACTA BIOMATERIALIA
5	<i>Directionally aligned macroporous SiOC via freeze casting casting [...]</i>	JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY
6	<i>Fabrication, microstructural characterization and gas permeability [...]</i>	JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY
7	<i>Freeze casting-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical [...]</i>	BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPANOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
8	<i>Hierarchical porous SiOC via freeze casting casting and self-assembly [...]</i>	SCRIPTA MATERIALIA
9	<i>Preparation and properties of high-porosity ZrB2-SiC [...]</i>	JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY
10	<i>Dendritic porous alumina with high porosity by directional freeze casting casting [...]</i>	JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY

2.2 Materiais Porosos

2.2.1 Cerâmicas

Os materiais cerâmicos possuem propriedades e características especiais. São aplicados em situações que demandam resistência ao desgaste, como em ligamentos e implantes, que demandam alta dureza e resistência, como em balística e escudos, são capazes de trabalhar sobre altas temperaturas [H. Le Ferrand 2019]. Porém, não são utilizados em aplicações onde existem múltiplas cargas dinâmicas, pois não comportam deformações, falhando catastroficamente (fratura) devido a concentrações de tensões nos poros, nestas situações utilizam-se os metais. No entanto, os avanços tecnológicos continuam a encontrar soluções para o uso das cerâmicas, e assim, o escopo de suas aplicações está crescendo. Na indústria automotiva já é comum substituir o metal por compósitos de carbono, devido a redução de peso obtida. A Figura 4 mostra um comparativo das propriedades entre as classes de materiais.

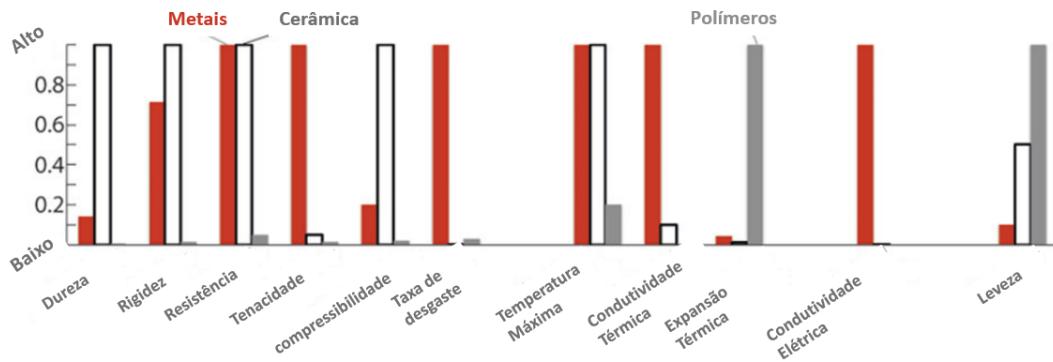


Figura 4: Comparação de propriedades entre metais, cerâmicas e polímero [H. Le Ferrand 2019].

2.2.2 Porosidade

Os materiais cerâmicos são reconhecidos por sua porosidade, que é a fração de volume dos poros sobre o volume total da amostra. Materiais porosos são fundamentais em diversas aplicações, desde a necessidade diária de filtrar água até o desenvolvimento de próteses de ossos na indústria médica.

A porosidade resulta em baixa densidade e alto valor de área de superfície específica, o que promove outras propriedades como a permeabilidade, efeitos de filtração e isolamento térmico e acústico. Diferentes aplicações demandam diâmetros de poros diferentes, por exemplo, diâmetros de poro na escala atômica são utilizados para filtração ou catálise, já para separação da água se trabalha na escala de $0.1 - 100\mu$, e para a sinterização se trabalha na escala micro [Kozo Ishizaki 2013], em aplicações celulares o poro deve possuir um tamanho mínimo para permitir a troca de nutrientes. Em resumo, as propriedades e as aplicações do materiais porosos estão diretamente atrelados à morfologia do poro. Na Figura 5 se observa a relação entre o diâmetro do poro e a sua aplicação.

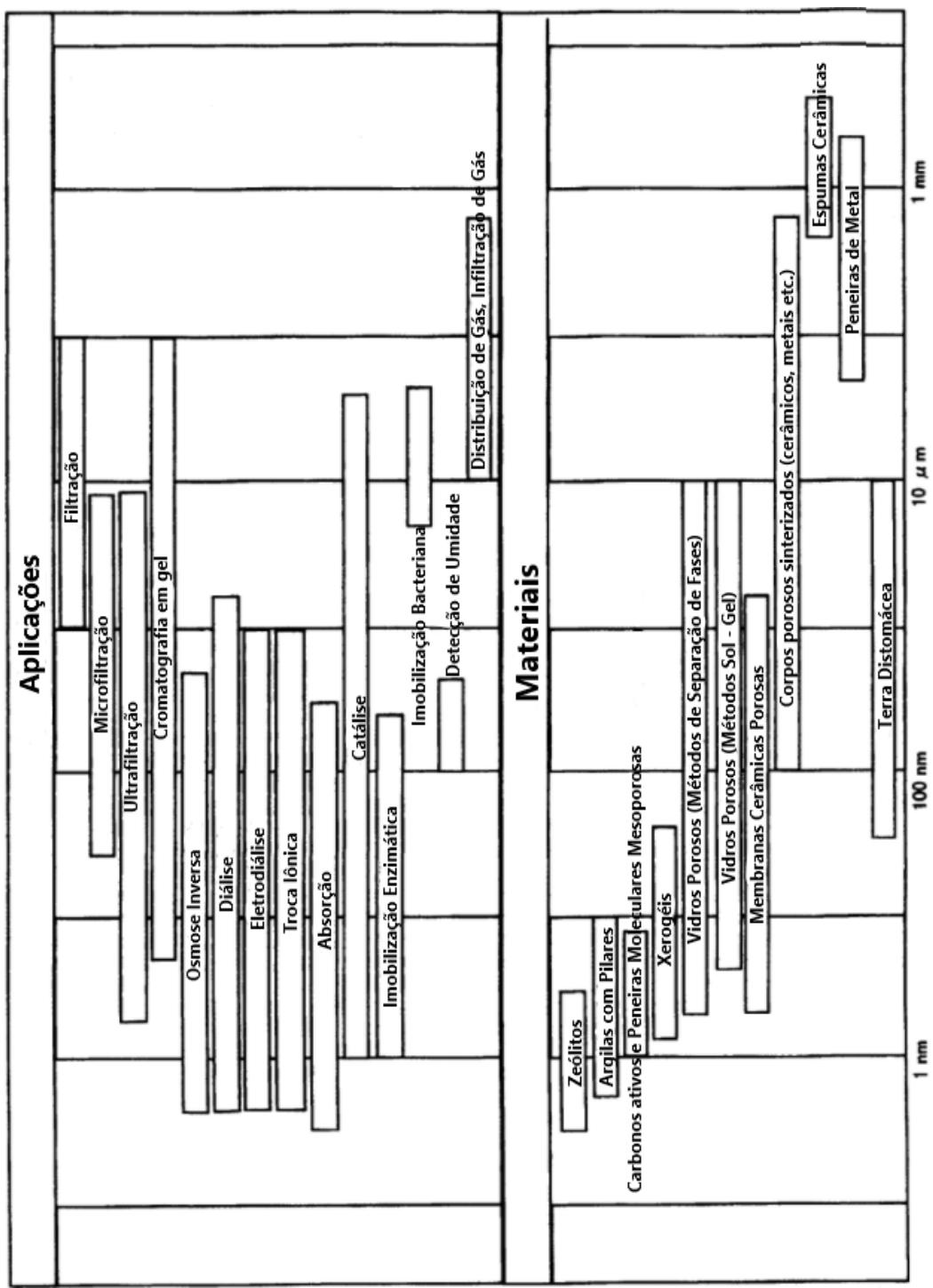


Figura 5: Aplicações do materiais pelo diâmetro do poro [Kozo Ishizaki 2013].

2.3 Freeze Casting

Todo o potencial de cerâmicas celulares só serão alcançados uma vez em que for possível controlar propriamente o tamanho, forma e a porosidade [Deville 2008]. Todos os processos sofrem de uma limitação inerente a uma variedade pequena de características de poros. Portanto o processo de *freeze casting*, ao permitir o controle e variação destas características, tem atraído interesse ao longo do tempo. Veremos como este único processo de fabricação em combinação com diferentes técnicas e materiais gera uma variedade de microestruturas e propriedades, e consequentemente, diferentes porosidades.

Freeze casting é um processo ecológico e de fabricação coloidal versátil e efetivo para produzir materiais porosos [Liu et al. 2020]. O processo segue as etapas conforme a Figura 6. Consiste em preparar uma lama cerâmica, seguindo do seu congelamento (aquoso ou não), seguido por uma sublimação da fase solidificada para gás em uma pressão reduzida, e subsequente sinterização para consolidar e densificar as paredes [Deville 2008]. Uma estrutura porosa é obtida, onde os poros são uma réplica dos cristais do solvente que foram sublimados.

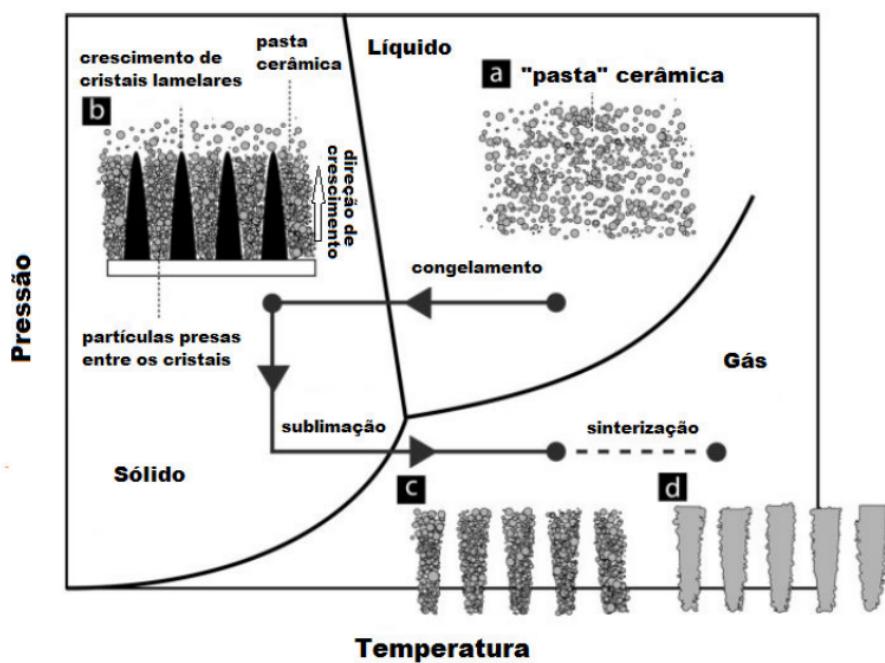


Figura 6: Etapas do processo de *freeze casting* [Deville 2008].

A primeira etapa do processo se trata da preparação da pasta. O pó da cerâmica escolhida é despejado sobre o solvente, neste momento, a temperatura da pasta deve cair até o ponto em que o solvente esteja líquido. Um carregamento moderado do sólido é realizado. Nessa etapa, também costuma-se adicionar um colante no solvente. O material, o solvente e o carregamento de sólido selecionados irão impactar diretamente a microestrutura e composição final do processo.

A segunda etapa se refere ao controle da solidificação da pasta. Esta é uma etapa crítica,

afinal, é onde a estrutura é formada e diretamente relacionada com a microestrutura resultante [Deville 2008]. A pasta é despejada sobre o molde , que contém um lado congelado (no método unidirecional). Devido ao gradiente de temperatura no molde, gera-se uma formação controlada da cristalização do solvente, no caso da água, gera-se dendritos de gelo. Estes cristais crescem empurrando as partículas sólidas seguindo a direção do gradiente de temperatura, as partículas rejeitadas se acumulam formando as paredes. Durante este processo, os cristais do solvente são formados após crescerem dentro da pasta.

Após a solidificação, a amostra é mantida sobre baixa temperatura e pressão reduzida a depender do solvente. Então é realizada a sublimação onde os cristais são evaporados e a porosidade é criada a partir dos espaços vazios deixados pelos cristais. Por fim, pode-se realizar o processo de sinterização para densificar e fortalecer as paredes do material.

Como visto anteriormente, a versatilidade do *freeze casting* se da pelas diversas formas de se alterar a microestrutura. Isto se deve pela variedade de parâmetros e técnicas que podem ser alteradas em cada uma das etapas vistas anteriormente. Diferentes microestruturas terão propriedades mecânicas e químicas diferentes. Consequentemente, obtém-se uma vasta variedade de porosidades e morfologias do poro (Figura 7). No próximo capítulo serão abordados os efeitos mais importantes de forma detalhada.

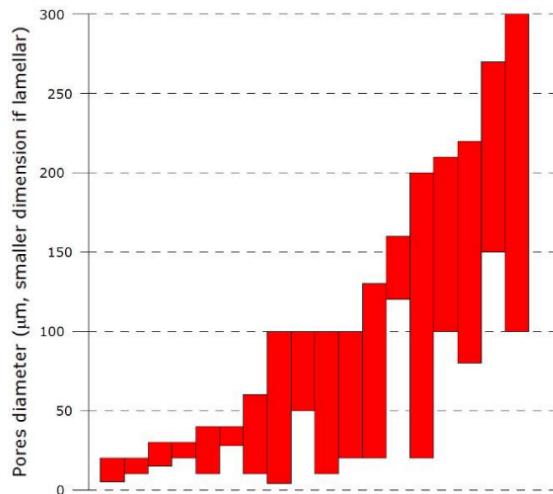


Figura 7: Diâmetros de poros em μm obtidos por *freeze casting* em diferentes estudos. Cada barra representa um estudo diferente, [Deville 2010].

2.3.1 Método de resfriamento

Atualmente, existem algumas variações no processo de *freeze casting* na etapa de congelamento. A direção do gradiente de temperatura permite controlar a orientação da microestrutura e a concentração da porosidade em partes selecionadas do material. O método convencional consiste em um gradiente de temperatura unidirecional, outras variações consistem em alterar a direção deste gradiente de forma bidirecional, ou pela aplicação de campos de força (mecânicos, elétricos ou magnéticos) [H. Le Ferrand 2019] [Porter et al. 2012].

A comparação entre a microestrutura resultante entre o método convencional e bidirecional se encontra na Figura 8, também na mesma figura, se observa o uso de um calço para direcionar o gradiente de temperatura, cujo ângulo e a taxa de congelamento também impactam a microestrutura resultante [Bai et al. 2015] [Porter et al. 2012].

Outro método utilizado por [Waschkies et al. 2009] e [Munch et al. 2008] consiste no congelamento com duas superfícies, enquanto no método convencional a temperatura decresce de forma descontrolada ao se distanciar do lado de congelamento. Pelo método com duas superfícies, é possível obter uma velocidade constante de solidificação gerando uma estrutura homogênea e lamelar.

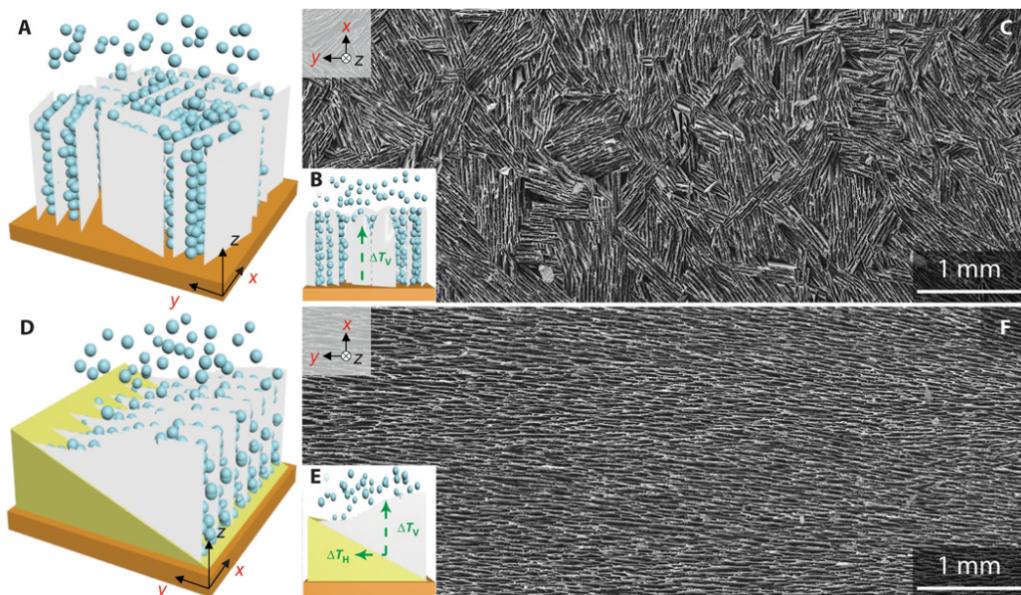


Figura 8: [Bai et al. 2015] Comparação entre o método unidirecional (A) e o bidirecional (D) de resfriamento em *freeze casting*. Em A e B, apenas um gradiente vertical de temperatura ΔT_v é aplicado, a nucleação ocorre simultaneamente em todos substratos, resultando em várias micro-estruturas lamelares e curtas em diferentes direções(C). Em D e E, os 2 gradientes de temperatura, ΔT_v vertical e ΔT_H horizontal, resulta em uma onda de propagação da frente fria que gera uma estrutura lamelar com preferência de direção única (F).

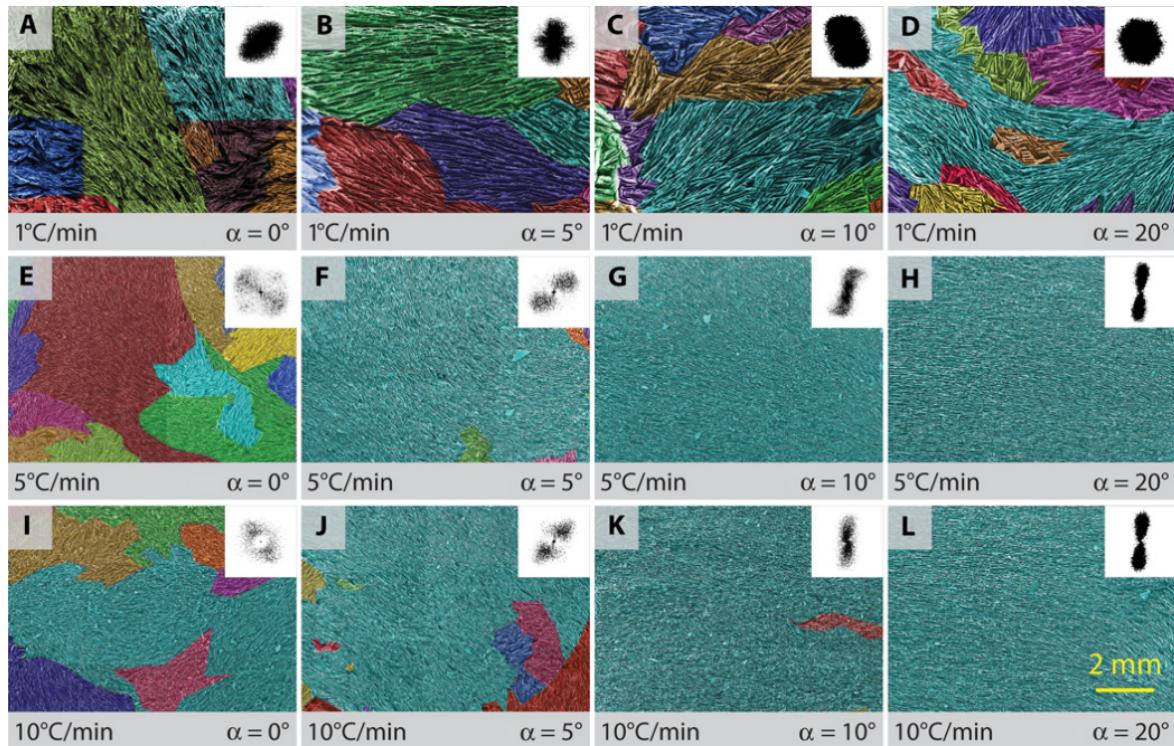


Figura 9: Orientações das estruturas de hidroxiapatita lamelares por diferentes taxas de resfriamento e ângulos de calço [Bai et al. 2015].

2.3.2 Efeito do solvente

Existe uma variedade de solventes utilizados, a água sendo o mais comum devido à ausência de toxicidade e pela forma anisotrópica peculiar do gelo. Outros solventes utilizados são o canfeno, misturas de canfeno e naftaleno-câncora [Deville 2010]. A água está associada à microestrutura lamelar, canfeno é associado à estrutura dendrítica e o álcool terc-butílico a uma estrutura em prisma (Figura 10 e Figura 11). Também são utilizados aditivos, estes alteram o resfriamento e a cristalização, porém seus efeitos na microestrutura são menos previsíveis ou compreendidos [Deville 2010].

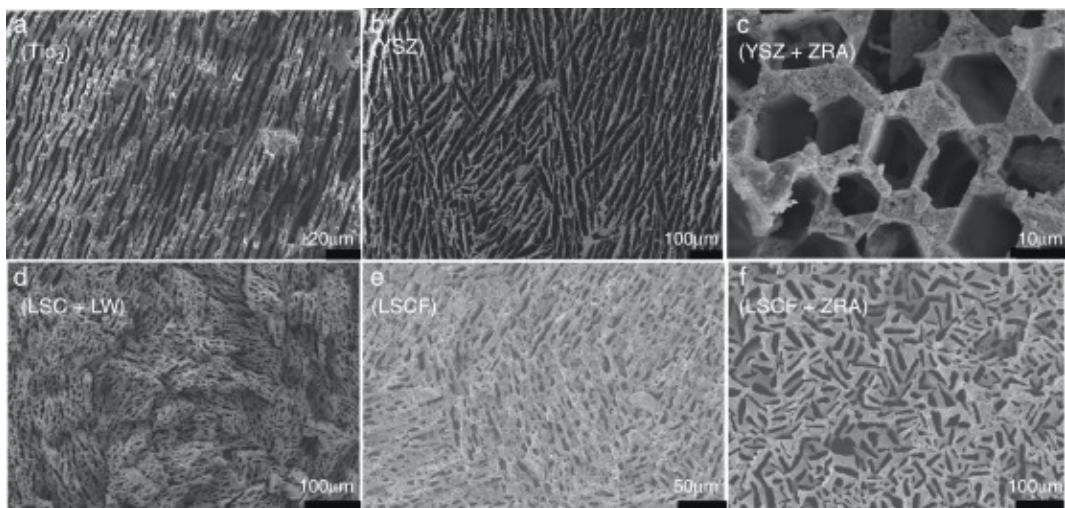


Figura 10: Diferentes microestruturas obtidas por *freeze casting* a partir de diferentes composições da pasta [Gaudillere and Serra 2016].

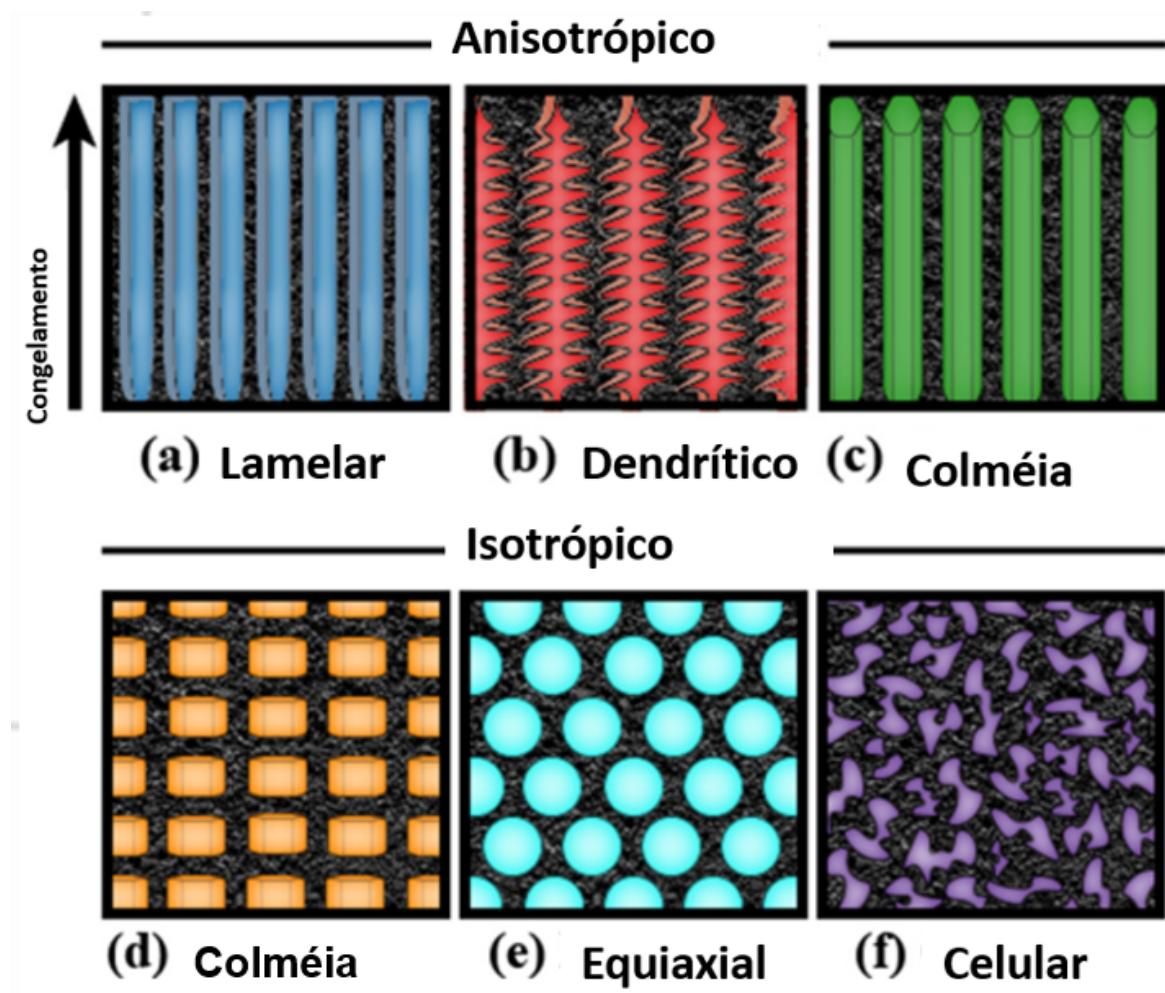


Figura 11: Diferentes microestruturas obtidas por *freeze casting* com diferentes solventes [Scotti and Dunand 2018].

2.3.3 Efeito dos aditivos

Aditivos são utilizados por alterarem: o diagrama de fase da solução, a energia na interface (sólido/líquida), as forças entre partículas, o grau de sub-resfriamento, a viscosidade, o ponto de congelamento e a expansão de volume do sistema.

O aditivo mais comum é o glicerol utilizado por: não ser tóxico, ser solúvel em água, ter baixo custo e com baixa temperatura de congelamento. Quando adicionado na suspensão, o glicerol se conecta com as partículas de água e bloqueia o crescimento dos cristais, reduzindo os seus tamanhos e formando gelo amorfo. Porém, o glicerol pode ter efeitos interessantes quando combinado com outros aditivos, onde sua união com a água serve como lubrificante entre as partículas, enquanto a redução da expansão do gelo acrescenta homogeneidade, ausência de falhas e fraturas [Li et al. 2012]. Como resultado, o glicerol acrescenta resistência ao material, em contrapartida, reduz a porosidade ao restringir a expansão do cristal de gelo. Além disso o glicerol altera a morfologia promovendo o desenvolvimento de pontes dendríticas, que são conexões laterais entre as lamelas [Li et al. 2012].

Em suma, os aditivos afetam a morfologia do poro ao alterar a solidificação do solvente. A maioria tem a função de adicionar homogeneidade e integridade do material.

2.3.3.1 Efeito do carregamento de sólido

Maiores carregamentos de sólido significam menores quantidades de água, portanto, menor porosidade e maior densidade. Este parâmetro também afeta a microestrutura resultante, atuando na interação entre a expulsão de partículas e a resistência ao crescimento do cristal. Dependendo do material, a ausência de resistência para o crescimento do cristal pode criar vácuos dentro da estrutura [Li et al. 2012]. Pelo mesmo motivo, poros esféricos são formados em amostras com baixos carregamentos, devido a ausência de resistência (Figura 12 (a)). Em carregamentos de sólidos mais elevados, a resistência física para o crescimento do cristal é maior, resultando em estrutura dendrítica, como pequenas rachaduras na amostra (Figura 12 (b)) [Sofie and Dogan 2001] . Com o material mais denso, é termodinamicamente mais estável para os poros maiores se fundirem com poros menores, [Sofie and Dogan 2001]. No entanto, existe um limite sobre a porcentagem de carregamento no processo de *freeze casting*, onde o cristal não consegue mais crescer devido à alta resistência capilar da amostra [Li et al. 2012].

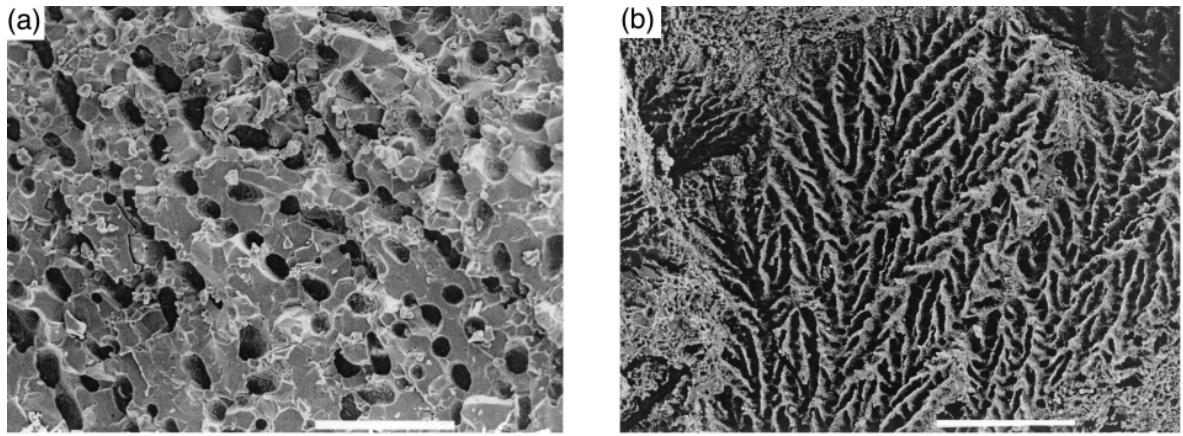


Figura 12: Microestrutura de alumina sinterizada com carregamento de sólido de (a) 45% e (b) 50% [Sofie and Dogan 2001].

Diversos autores identificaram uma relação linear entre a porosidade e a fração de volume, [Scotti and Dunand 2018] [Yoon et al. 2007] [Deville 2010] (Figura 13). A Figura 14 também mostra a relação inversamente proporcional entre a porosidade e a resistência, o que é esperado já que um maior número de poros significa um maior número de concentradores de tensões e menor densidade, portanto, perda de resistência.

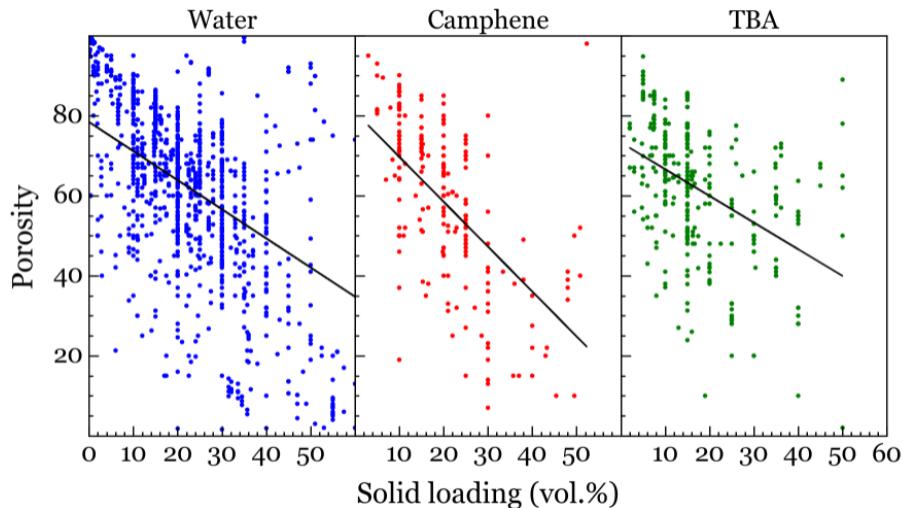


Figura 13: Porosidade vs volume percentual água em azul, canfeno em vermelho, TBA em verde) [Scotti and Dunand 2018].

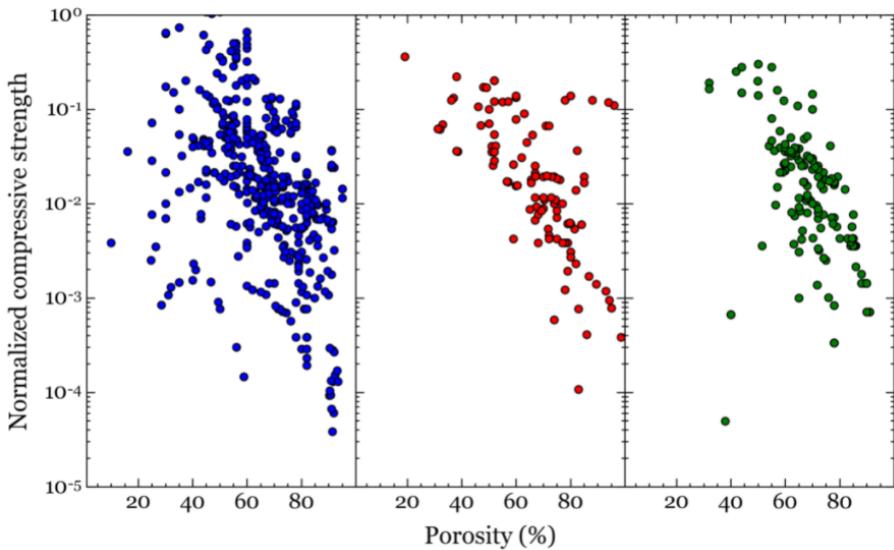


Figura 14: Resistência compressiva normalizada (água em azul, canfeno em vermelho, TBA em verde) [Scotti and Dunand 2018].

2.3.4 Efeito do congelamento

A temperatura de congelamento, a taxa de congelamento e o tempo de congelamento são relacionadas com a taxa de crescimento e a taxa de nucleação dos cristais.

Seguindo a Figura 15. Na região de alto super-resfriamento (“O” até “B”), a taxa de nucleação é favorecida, gerando maior número de cristais e consequentemente mais poros. Na região de baixo super-resfriamento (“A” até “O”), a taxa de crescimento é favorecida, gerando cristais maiores e consequentemente poros maiores. Além disso, a forma do cristal também é afetada pela temperatura, pois a temperatura afeta a curvatura da interface [Li et al. 2012], gerando diferentes morfologias. Utilizando canfeno, [Yoon et al. 2007] mostraram a possibilidade de obter maiores poros e resistência ao aplicar temperaturas incomumente altas.

A taxa de congelamento também influencia a morfologia resultante. Em taxas de congelamento maiores, a nucleação é cineticamente favorecida e é mais provável a formação de poros menores. Além disso, taxas maiores podem não permitir tempo suficiente para o rearranjo das partículas, com maior tempo a microestrutura pode se rearranjar em uma estrutura mais densa (Figura 16).

O tempo de congelamento é associado ao tamanho do cristal. Tempos maiores permitem o crescimento do cristal. Períodos longos de congelamento favorecem microestruturas lamelares. Em temperaturas de congelamento relativamente altas, ou seja, em baixo super-resfriamento, o tempo de congelamento é maior. Em consequência disso, a amostra é mais suscetível a perturbações na interface, possibilitando o desvio da direção de propagação e gerando dendritos secundários ou cristais tortuosos [Sofie 2007].

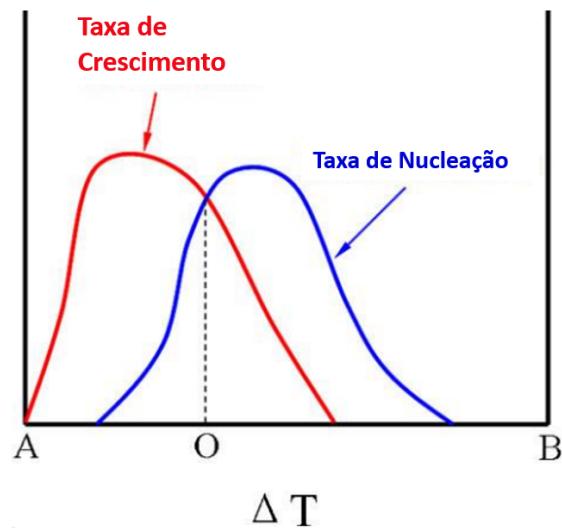


Figura 15: Taxa de crescimento vs taxa de nucleação de um cristal. $\Delta T = T_m - T$, onde T_m é a temperatura de congelamento e T é a temperatura real. O ponto “A” se refere ao ponto de baixo super-resfriamento (temperatura maior), “B” é o ponto de alto super-resfriamento (temperatura menor) e “O” indica o ponto crítico de super-resfriamento, onde as taxas são iguais [Li et al. 2012].

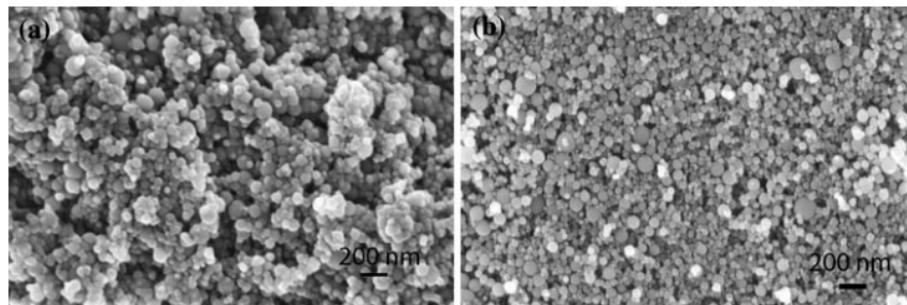


Figura 16: Nano partículas de Al_2O_3 . Em (a) 1°C/min, em (b) 0.5°C/min [Lu 2010].

2.3.5 Resumo dos efeitos

[Li et al. 2012] resumiram os efeitos abordados previamente em duas tabelas, para sistemas aquosos e não-aquosos por *freeze casting* (Tabela 2 e Tabela 3).

Tabela 2: Resumo das relações entre fatores críticos e seus efeitos na microestrutura para sistemas aquosos.

Freezing conditions						Particle size
	Additive	Temperature	Rate	Time	Heat transfer	Suspension solids loading
Non-aqueous system	Homogeneous microstructure	Poly styrene; pore size decreases, pore walls density ¹⁰⁴	Not extensively studied	Time increase leads to larger pores ^{106, 107}	Not extensively studied	High solids loading leads to porosity decrease, small pores, thick walls Study range: 10-40 vol.-% ^{105, 107-113}
	Directional microstructure	Typical pore size range: from ~ 5 to ~300 µm Poly styrene; promotes directional solidification, refines the microstructure ¹¹⁴	Not extensively studied	Time increase leads to larger pores ¹⁰²	Not extensively studied	High solids loading leads to porosity decrease; particle hindrance increase Study range: 5-60 vol.-% ^{101, 102, 105, 114, 116-118}

Tabela 3: Resumo das relações entre fatores críticos e seus efeitos na microestrutura para sistemas não-aquosos.

Freezing conditions	Additive	Suspension solids loading			Particle size
		Time	Heat transfer		
Aqueous System	Homogeneous Microstructure	Numerous small pores evolve into fewer larger pores with increase in temperature; Study range: -196 C to -18 C^{36}	High rate leads to small pore size and liquid like microstructure Study range: 0.05 C min^{-1} to cooling from room temperature into liquid propane (-196 C) ^{26,67,69,97,98}	Longer time leads to dendritic microstructure and larger pores ^{83–86} Study range: 5–60 vol.-% ^{67,67}	High solids loading leads to porosity decrease and pore morphology evolution Study range: 5–60 vol.-% ^{83–86}
	Glycerol: improves microstructure homogeneity, integrity				Small particle size (submicron) is desirable for homogeneous microstructure and fine features ^{93,95}
	Gelatin: improves microstructure homogeneity				
	Clay: improves microstructure homogeneity, increases pore size ^{18,21,67,70,92–95}				
	Typical pore size range from ~ 0.1 to $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$				
	Glycerol: refines microstructure and decreases pore size	Temperature increase results in pore evolution from lamellar to dendritic to tortuous, affects pore size by decreasing particle rejection efficiency while promoting crystal growth	High rate leads to finer microstructure Study range: from -196 C to $-18\text{ C}^{3,41}$	Longer time promotes directional microstructure ^{83–86} Study range: 5–60 vol.-% ^{67,69}	High solids loading leads to porosity decrease, fine structure, particle hindrance increase Study range: 5–60 vol.-% ^{83–86}
	Directional microstructure				Small particle, easily repelled; promote directional structure, refine microstructure ^{14,15,30}
	Dioxane: lamellar microstructure evolves to cellular pores, refined microstructure				
	Polyvinyl alcohol: dendrites evolve to columns				
	Polyethylene glycol: increases local supercooling that leads to refined microstructure, promotes ripening of secondary tips which result in pore size increase ^{36,68,70,75–80}				
	Typical lamellar thickness range: from ~ 1 to $\sim 200\text{ }\mu\text{m}$				

2.3.6 *Freeze Casting*, dados e IA

Apesar do *freeze casting* permitir uma variedade de resultados, ainda não há ferramentas que sejam capazes de prever o resultado final considerando todos os parâmetros que afetam a morfologia. Conforme visto anteriormente, a principal propriedade de interesse é a porosidade e esta é uma consequência de diversos parâmetros e métodos utilizados no processo de fabricação. A Inteligência Artificial (IA) é uma ferramenta capaz de realizar previsões lidando com múltiplas variáveis, porém exige uma quantidade relevante de dados para o seu treinamento.

[Scotti and Dunand 2018] desenvolveram uma base de dados a partir do artigos publicados sobre *freeze casting*, disponível na FreezeCasting.net. A base contém artigos de 1984 até 2017, contendo 5948 amostras. Os dados incluem informações sobre os métodos utilizados, configurações de parâmetros do experimento e as propriedades obtidas. Esses dados possibilitam análises e treinamento de algoritmos de IA.

Diversas aplicações de IA já foram realizadas no escopo de ciência dos materiais, inclusive nos estudos obtidos pela análise bibliométrica. [Liu et al. 2015] e [Chang et al. 2012] utilizam redes neurais para prever faturas em ossos. [Liu et al. 2020], com mesmo objetivo do presente trabalho, utiliza redes neurais para prever a porosidade no processo de *freeze casting* a partir dos dados da FreezeCasting.net, onde são utilizados como parâmetros o tipo do material, o solvente e a fração de volume.

2.4 Inteligência Artificial

A inteligência artificial é uma ferramenta capaz de lidar com dados altamente não lineares e sistemas complexos, devido ao uso de camadas invisíveis, nós e aos ajuste de parâmetros [Chang et al. 2012]. A grande vantagem do sistema é a capacidade de lidar com várias entradas e aprender a partir de uma base de dados através do ajuste de pesos.

Os dados são divididos entre dados de treinamento, validação e teste. Os dados de treinamento servem para construir o modelo pelo ajuste dos pesos. Os dados de validação são utilizados para avaliar o resultado do modelo durante o treinamento, sendo assim possível parar o treinamento mais cedo caso o resultado com os dados de avaliação não apresentem melhoria, reduzindo complexidade e diminuindo o *overfitting*, que será explicado posteriormente. Por fim, os dados de teste ficam isolados e são apenas utilizados para testar o modelo após a finalização do treinamento. O resultado real do modelo é a sua performance com os dados de teste.

Um bom modelo deve realizar um ajuste balanceado, evitando tanto o *overfitting*, quanto o *underfitting*, conforme a Figura 17. No caso do *overfitting*, o modelo performará bem no treinamento, mas não conseguirá bons resultados com os dados de teste, ou seja, com novas amostras devido à sua baixa capacidade de generalização. Já o modelo com *underfitting* não

consegue representar bem as amostras de forma geral.

Cada modelo possui hiperparâmetros diferentes, que são parâmetros definidos e fixados antes do treinamento. Estes hiperparâmetros em combinação com diferentes técnicas podem ser ajustados.

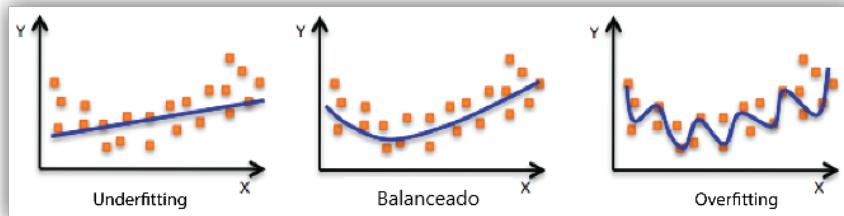


Figura 17: *Underfitting* vs *Overfitting*.

Como a predição da porosidade se trata de um problema de regressão, existem diversos modelos no escopo de IA que podem ser aplicados. A escolha do modelo é dependente da experiência, de testes e de comparações feitas pelo projetista. Para este projeto, foram avaliados modelos de árvores de decisão, redes neurais. Os modelos específicos selecionados da biblioteca da H2O, seguidos de suas classificações, foram:

- *Distributed Random Forest*, DRF - Árvore de Decisão
- *Gradient Boosting Machine*, GBM - Árvore de Decisão
- *Deep Learning Estimator*, DLE - Rede Neural

2.4.1 Árvores de Decisão

Os modelos de *Distributed Random Forests* e *Gradient Boosting Machine* são do tipo de árvores de decisão. Estes modelos analisam os dados de treinamento e aprendem a classificar novas amostras através de perguntas para tomada de decisão, conforme a Figura 18. Uma vantagem deste tipo de modelo é que podem ser mais comprehensíveis e interpretáveis, comparado a outros , como as redes neurais, pois é possível visualizar a tomada de decisão do algoritmo. Além disso, as árvores de decisão funcionam tanto com dados numéricos quanto dados categóricos, como visto no próprio exemplo, pois ambos os tipos de dados podem ser transformados em histogramas.

A essência deste modelo é de criar perguntas de sim ou não para separar os dados. Uma boa pergunta deve separar a árvore provendo maior ganho de informação possível, separando os dados de forma mais homogênea possível. Para mensurar o ganho de informação existem algumas funções, sendo a mais comum o Índice de Gini.

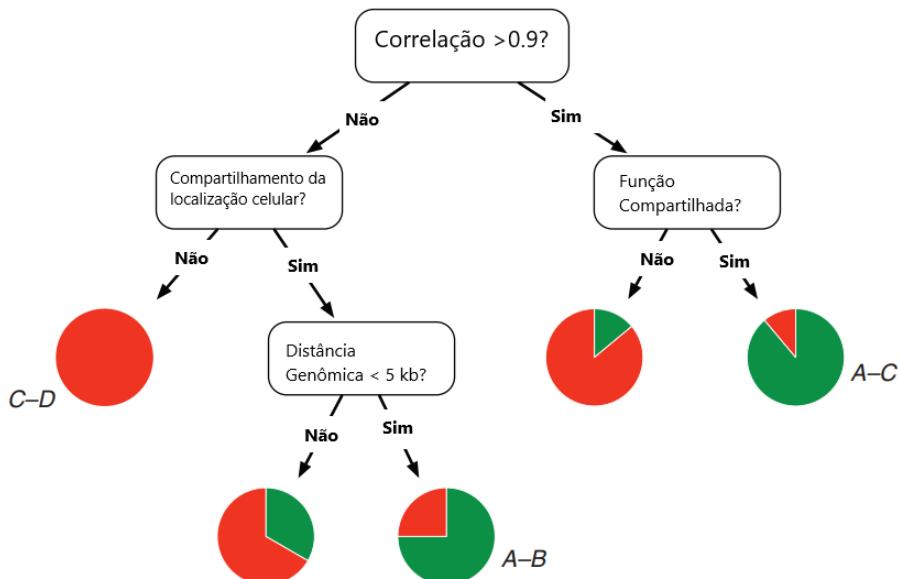


Figura 18: Exemplo hipotético de árvore de decisão para previsão do par genes, [Kingsford 2008]. Os gráficos em pizza são as folhas das árvores e representam a quantidade de “Nãos” em vermelho e “Sims” em verde.

Para obter melhores resultados e evitar o *overfitting*, cada modelo possui uma forma de treinamento da árvore em particular. Em ambos os modelos selecionados, o modelo final consiste na agregação de diversas árvores.

Para as DRF, diversas árvores profundas são treinadas de forma independente, descorrelacionadas uma das outras. No final o resultado é dado pela média entre todas as árvores.

Para a GBM, diversas pequenas árvores são treinadas de forma dependente, minimizando o erro da árvore anterior, atribuindo maiores pesos aos maiores erros anteriores. O resultado é dado pela média ponderada das árvores, onde peso atribuído é o “poder de voto” e é maior para as árvores que mais reduziram o erro.

Para ajustar o resultado dessas árvores de decisão, existe uma variedade de hiper-parâmetros. Neste projeto foram otimizados os hiper-parâmetros mais influentes sobre o resultado final, e estes serão definidos conforme a documentação da H2O.

- *ntrees*: número de árvores.
- *max_depth*: profundidade máxima, número de separações, das árvores.
- *min_rows*: número mínimo de amostras para se criar uma folha.
- *seed*: número de referência do gerador de números aleatórios utilizados.
- *nbins*: número de colunas para criação do histograma.
- *nbins_cat*: número de colunas para criação do histograma (para dados categóricos).

- *learn_rate* (apenas GBM): taxa de aprendizado utilizada na otimização, determina a intensidade de cada ajuste.
- *stopping_rounds*: número de rodadas para parada caso não seja percebido uma melhoria mínima com os dados de validação.

2.4.2 Redes Neurais

Pode-se utilizar o estudo por [Liu et al. 2020] ilustrado na Figura 19 como exemplo. As redes neurais são um modelo composto por uma camada de entrada, camadas ocultas e uma camada de saída. Cada camada é composta por um número de neurônios, estes neurônios utilizam funções de ativação, por exemplo Relu e Sigmoid, que introduzem não-linearidade no sistema. Cada neurônio é associado com um peso que é ajustado, geralmente utilizando o algoritmo de *backpropagation*.

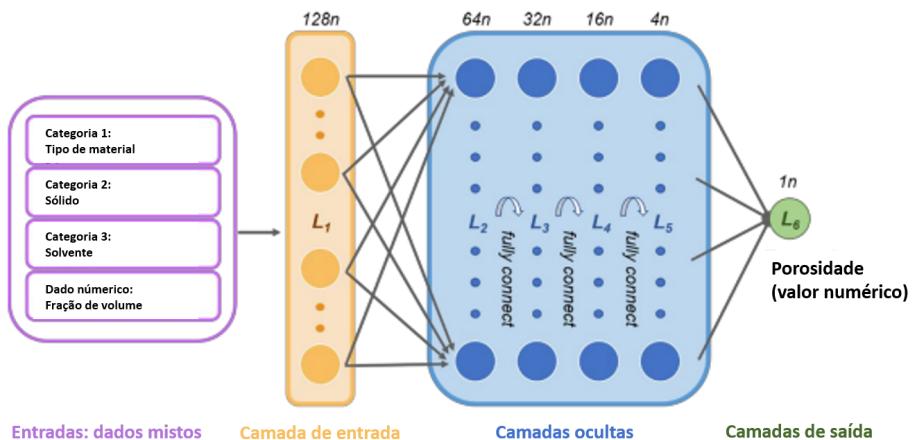


Figura 19: Strutura da rede neural por [Liu et al. 2020].

Para realização dos cálculos e ajustes, é necessário que todos os parâmetros da camada de entrada sejam numéricos. Portanto, os parâmetros categóricos devem ser transformados. A forma escolhida para esta transformação, foi o *one-hot-encoding*, onde cada categoria de um parâmetro é convertida em um novo parâmetro de 1 ou 0. Por exemplo, o parâmetro “Tipo da Amostra” contendo os valores “Cerâmico”, “Metal” e “Polímero” seria transformado em 3 novos parâmetros: “É Cerâmico?”, “É Metal?”, “É Polímero?” com os valores 1 ou 0 representando verdadeiro ou falso para cada amostra.

Comparado aos outros métodos, o ajuste de pesos da rede neural se torna muito demorado caso o número de camadas ocultas seja razoavelmente profundo.

Os principais hiperparâmetros mais influentes da DPL são descritos abaixo e definidos conforme a documentação da H2O:

- *epochs*: número de ciclos de treinamento.

- *hidden*: vetor com a estrutura da camadas ocultas.
- *activation*: função de ativação à ser utilizada.
- *l1*: valor para regularização l1, elimina o efeito de parâmetros menos importantes.
- *l2*: valor para regularização l2, termo de penalização na função de perda que reduz *overfitting*.
- *seed*: número de referência do gerador de números aleatórios utilizados.
- *stopping_round*: critério de parada caso não seja percebido uma melhoria mínima com os dados de validação.

2.5 Conjunto de Dados

A base completa dos parâmetros físicos relevantes para predição da porosidade se encontra na Tabela 4. O conjunto de dados apresenta 2092 amostras com dados de porosidade, no entanto, nem todos os parâmetros da tabela costumam ser preenchidos e isso será um critério importante para seleção posteriormente.

Tabela 4: Tabelas do Banco de Dados, [Scotti and Dunand 2018]

Tabela de Suspensão	<i>'suspension ID'</i> , <i>'sample ID'</i> , <i>'time mill'</i> , <i>'pH susp'</i> , <i>'viscosity susp'</i> , <i>'zeta susp'</i> , <i>'last updated'</i>
Tabela de Fluido	<i>'props fluid ID'</i> , <i>'name fluid'</i> , <i>'density liq fluid'</i> , <i>'density sol fluid'</i> , <i>'thermal cond liq fluid'</i> , <i>'thermal cond sol fluid'</i> , <i>'last updated'</i>
Tabela de partículas	<i>'props part ID'</i> , <i>'name part'</i> , <i>'description part'</i> , <i>'density part'</i> , <i>'thermal cond part'</i> , <i>'last updated'</i>
Tabela de aditivos (binders, dispersants)	<i>'bind 1 ID'</i> , <i>'sample ID'</i> , <i>'props add ID'</i> , <i>'wf bind 1'</i> , <i>'last updated'</i>
Tabela de solidificação	<i>'solidification ID'</i> , <i>'sample ID'</i> , <i>'technique'</i> , <i>'direction'</i> , <i>'refrigerant'</i> , <i>'cooling rate'</i> , <i>'temp cold'</i> , <i>'temp hot'</i> , <i>'temp constant'</i> , <i>'gravity'</i> , <i>'gradient'</i> , <i>'velocity'</i> , <i>'temp nuc'</i> , <i>'temp susp'</i> , <i>'last updated'</i>
Tabela de sublimação	<i>'sublimation ID'</i> , <i>'sample ID'</i> , <i>'sublimated'</i> , <i>'pressure sub'</i> , <i>'time sub'</i> , <i>'temp sub'</i> , <i>'last updated'</i>
Tabela de sinterização	<i>'sinter 1 ID'</i> , <i>'sample ID'</i> , <i>'time sinter 1'</i> , <i>'temp sinter 1'</i> , <i>'rampC sinter 1'</i> , <i>'rampH sinter 1'</i> , <i>'last updated'</i>
Tabela de shrinkage	<i>'shrinkage ID'</i> , <i>'sample ID'</i> , <i>'shrink vol'</i> , <i>'shrink dia'</i> , <i>'shrink lin'</i> , <i>'last updated'</i>
Tabela de Microestrutura	<i>'micro ID'</i> , <i>'sample ID'</i> , <i>'pore structure'</i> , <i>'porosity'</i> , <i>'spacing'</i> , <i>'pore'</i> , <i>'wall'</i> , <i>'aspectRatio pore'</i> , <i>'aspectRatio wall'</i> , <i>'surface area'</i> , <i>'last updated'</i>
Tabela de Mecânica	<i>'mech ID'</i> , <i>'sample ID'</i> , <i>'shape mech'</i> , <i>'height mech'</i> , <i>'dia mech'</i> , <i>'length mech'</i> , <i>'width mech'</i> , <i>'ratio mech'</i> , <i>'volume mech'</i> , <i>'compressive'</i> , <i>'flexural'</i> , <i>'elastic'</i> , <i>'strain rate'</i> , <i>'crossheadspeed'</i> , <i>'last updated'</i>

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Análise Exploratória

Primeiramente, foram selecionados os parâmetros relevantes para predição da porosidade a partir do conhecimento teórico em combinação com a disponibilidade dos dados.

Duas informações importantes são obtidas na análise dos dados. A primeira é sobre a curva de distribuição dos dados, ou seja, a contagem de amostras para cada parâmetro selecionado e cada categoria do mesmo. A segunda informação trata sobre a relação destes parâmetros com a porosidade total.

3.1.1 Distribuição de parâmetros

Os parâmetros selecionados são divididos em 2 grupos: categóricos e numéricos.

Parâmetros categóricos

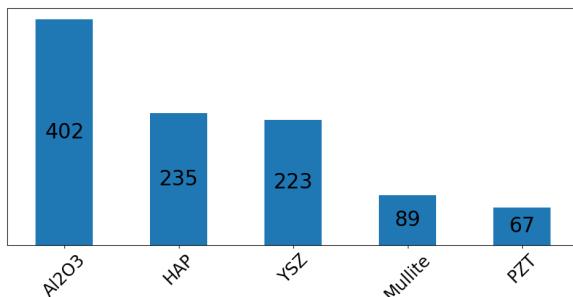
- Nome Sólido (Al_2O_3 , HAP, YSZ ...)
- Nome do Fluido/Solvente (Água, TBA, Canfeno ...)
- Tipo da Amostra (Cerâmico, Polímero, Metal ...)

Na Figura 20, observa-se a contagem de amostras por cada parâmetro categórico, ilustrando as 5 categorias mais frequentes. Esta visão é importante para a tomada de decisão no treinamento. Por exemplo, na Figura 20 (c) a contagem de cerâmicos é desproporcional em relação às outras categorias, é uma possibilidade avaliar uma técnica de balanceamento para evitar o enviesamento do modelo para os dados cerâmicos, especialmente se o parâmetro for importante (maior peso associado). Inclusive, existem hiperparâmetro inclusos na H2O para este tipo de técnica. Todavia, o balanceamento também trás limitações aos dados ao reduzir

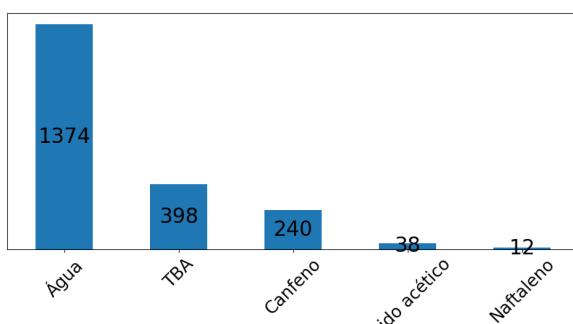
as categorias mais frequentes ou ao copiar as menos frequentes. Em testes preliminares, os resultados foram melhores sem o balanceamento de classes.

A contagem por categorias também possibilita avaliar o possível descarte das categorias menos frequentes, reduzindo complexidade e facilitando a generalização e otimização do modelo.

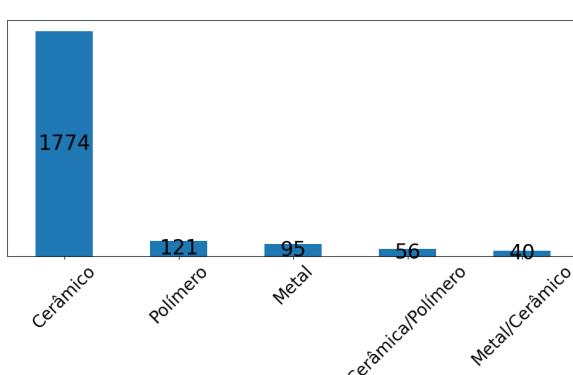
Já na Figura 21, observa-se a distribuição de porosidade das 3 categorias mais frequentes de cada parâmetro categórico. Percebe-se que o perfil de distribuição de porosidade se altera para diferentes categorias, portanto, esta informação é de grande utilidade para modelagem.



(a)



(b)



(c)

Figura 20: Top 5 da contagem de amostras por: (a) Nome do Sólido (b) Nome do Fluido (c) Tipo da Amostra.

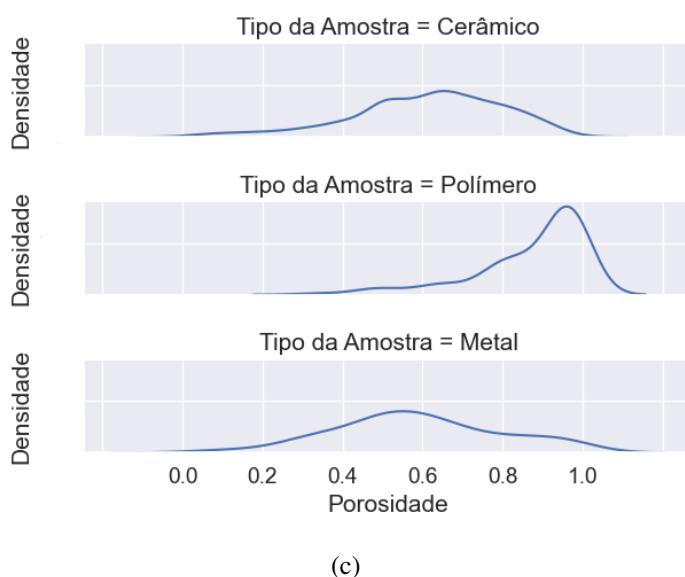
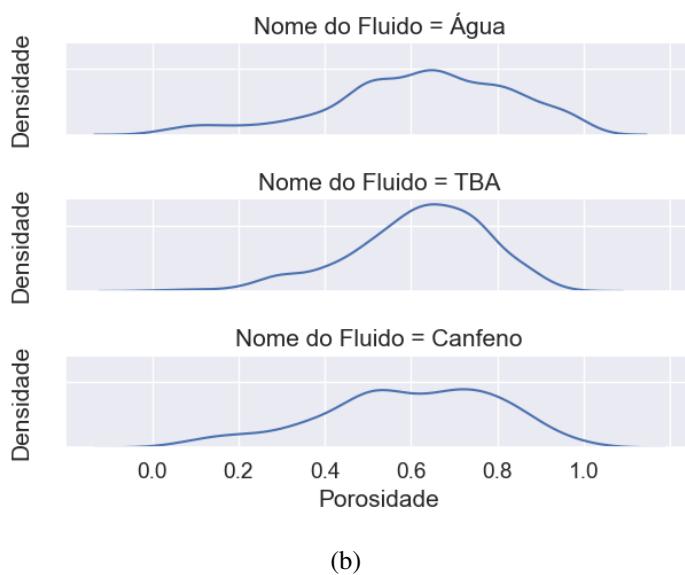
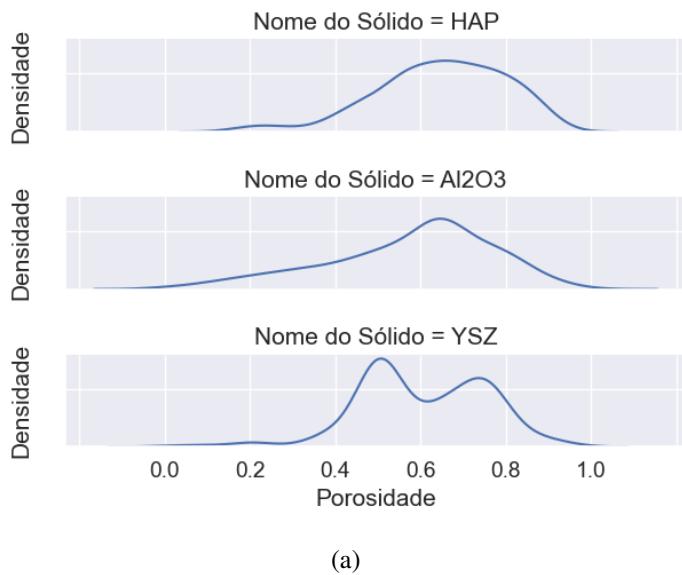


Figura 21: Distribuição de porosidade das 3 amostras mais frequentes pelas categorias: (a) Nome do Sólido (b) Nome do Fluido (c) Tipo da Amostra.

Parâmetros numéricos

- Temperatura de congelamento
- Taxa de congelamento
- Tempo de sublimação
- Tempo de sinterização
- Temperatura de sinterização
- Fração de volume do sólido
- Fração de volume do líquido
- Porosidade total

Na Figura 22 observa-se a correlação entre as variáveis numéricas. A porosidade possui a maior correlação com a temperatura de congelamento. No entanto, isto não implica que é necessariamente o parâmetro de maior importância, é possível que outro parâmetro possua maior impacto quando combinado com outros. Por exemplo, percebe-se a maior correlação entre a fração de volume do sólido com a temperatura de congelamento. A importância de cada parâmetro será indicada pelos modelos desenvolvidos posteriormente. Esta etapa serve para prover maior entendimento sobre as amostras. Caso fosse necessário descartar algum parâmetro para o treinamento do modelo, poderia se utilizar a baixa correlação com a porosidade como critério de seleção. Menores quantidades de parâmetros reduzem a complexidade do modelo e o *overfitting*, porém, para esta finalidade foi utilizado o hiperparâmetro $l1$.

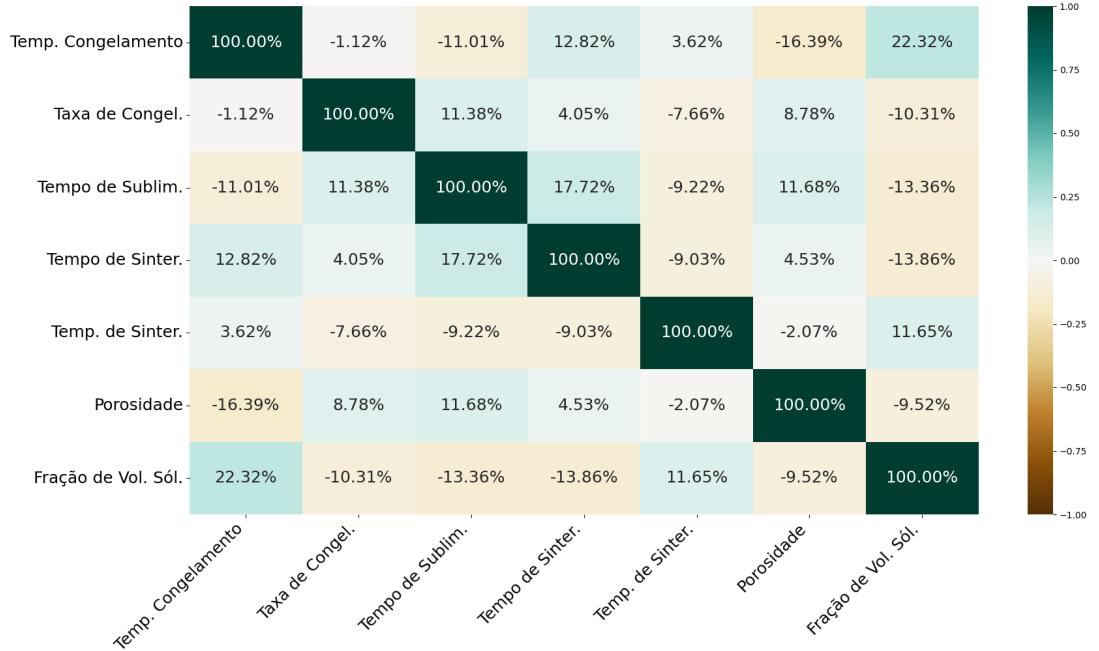


Figura 22: Correlação entre os parâmetros numéricos.

3.2 Seleção e Treinamento de modelos

3.2.1 Seleção de Modelos

O *framework* utilizado para o desenvolvimento dos modelos foi a biblioteca H2O, que é uma biblioteca em Python de IA que possui uma versatilidade de modelos bem desenvolvidos, além de prover um ambiente que facilita a aplicação, testagem e otimização dos mesmos. Além disso, foram obtidos erros menores em um teste preliminar, comparando a *Distributed Random Forest* da H2O com a *Random Forest* da biblioteca mais conhecida, Scitlearn, devido ao maior número de opções de ajuste e pelas configurações padrões dos modelos.

Além disso, foram selecionados modelos já conhecidos por obterem bons resultados com problemas de regressão. Os modelos selecionados da biblioteca H2O foram:

- *Distributed Random Forest* - Árvore de Decisão
- *Gradient Boosted Machine* - Árvore de Decisão
- *Deep Learning Estimator* - Rede Neural

A modelagem teve início com as árvores de decisão por serem mais fáceis de interpretar e mais rápidas para treinar. Desta forma, se obtém resultados preliminares sem a necessidade

de muitos ajustes. Estes resultados serviram para a tomada de decisão, por exemplo, sobre a forma de lidar com os dados nulos, e sobre os principais erros, problemas e parâmetros.

3.2.2 Dados Nulos

A partir da análise exploratória, identificou-se a existência de muitas amostras com dados incompletos. Quanto maior a seleção de parâmetros, maior a probabilidade de uma amostra possuir dados vazios. Apesar de ser o parâmetro de maior correlação com a porosidade e de grande importância física, a temperatura de congelamento apresentou menos de 500 amostras não nulas.

Foram consideradas 3 abordagens quanto a ausência de dados.

1. Remover amostras com dados incompletos: Reduziria drasticamente a quantidade de dados.
2. Remover parâmetros com maior quantidade de dados vazios e depois remover as amostras incompletas: Reduziria com menor intensidade a quantidade de dados, porém parâmetros importantes como a temperatura de congelamento seriam excluídos.
3. Manter os dados nulos: Neste caso se utiliza alguma estratégia para lidar com os dados faltantes. Foi a opção que apresentou melhor resultado.

A estratégia para lidar com os dados vazios varia entre modelos. Nas árvores de decisão selecionadas, o parâmetro nulo é interpretado como "vazio por um motivo" e portanto é tratado como possível condição para separação das árvores, o que não é o cenário ideal, mas apresentou melhor resultado comparado ao descarte de amostras ou de parâmetros. No modelo de redes neurais, os parâmetros numéricos faltantes de cada amostra são substituídos pela média, e os de parâmetros categóricos faltantes são separados em uma categoria diferente.

3.2.3 Categorias com poucas amostras

Existem algumas categorias com baixa representatividade na base de dados, algumas presentes na Figura 20. É possível filtrar estes dados para evitar a poluição e diminuir a complexidade dos modelos, no entanto, estes dados também podem carregar informações importantes relacionadas a outros parâmetros. Durante o treinamento e otimização dos parâmetros foi observado o melhor desempenho sem a remoção destes dados. Portanto, não houve descarte destas amostras.

3.2.4 Treinamento, Otimização de Parâmetros e Robustês

Os dados são divididos em 3 conjuntos: treinamento, teste e validação. Sendo 75% dos dados utilizados para treinamento e 12.5% para teste e validação.

Em todos os modelos de árvores foram utilizadas pesquisas em grades, *Grid-Search*, para obter os melhores hiperparâmetros, com posteriores ajustes manuais até se encontrar o melhor resultado. O *Grid-Search* testa todas as combinações possíveis de hiperparâmetros que foram designadas para encontrar a melhor performance. Essa abordagem não é recomendável para um modelo de rede neural devido ao extenso tempo consumido no treinamento.

Durante a seleção dos hiperparâmetros, os modelos são treinados e testados utilizando *seeds* diferentes. Isto permite avaliar a robustez do modelo, isto é, se o modelo performa bem e de forma consistente em diferentes cenários pela variação do gerador de números aleatórios da máquina, que foi o mesmo critério utilizado por [Liu et al. 2020]. Para cada tipo de modelo, são selecionados os hiperparâmetros que obtiveram melhor resultado na média entre os *seeds* utilizados.

Para mensuração de performance, utilizou-se o coeficiente de Pearson ao quadrado (R^2), o erro médio absoluto (MAE), e o desvio médio dos resíduos. O desvio médio dos resíduos, DRM, foi utilizado como critério de performance durante o treinamento em etapas de validação. O R^2 mensura a correlação linear entre duas variáveis de 0 a 1, neste caso, as variáveis sendo a porosidade prevista e porosidade verdadeira, onde o valor 1 indica que 100% da variação da variável dependente pode ser descrita pelo modelo. O R^2 será utilizado como critério de seleção final, avaliando o resultado dos modelos com os dados de teste.

Capítulo 4

Resultados

Nesta seção serão listados os principais hiperparâmetros obtidos e resultado de performance dos modelos. Para mais detalhes, o código e os modelos estão disponibilizados no repositório Github, https://github.com/Bessagg/Bessa_FreezeCasting.py.

4.1 HiperParâmetros

Os principais hiperparâmetros obtidos após os ajustes de otimização:

DRF

- *ntrees*: 120
- *max_depth*: 20
- *min_rows*: 10
- *seed*: [6, 18, 34 ,42]
- *nbins*: 32
- *nbins_cats*: 100
- *stopping_rounds*: 20

GBM

- *ntrees*: 4000
- *max_depth*: 10
- *min_rows*: 10
- *seed*: [6, 18, 34 ,42]

- *nbins*: 10
- *nbins_cats*: 75
- *stopping_rounds*: 10

DLE

- *epochs*: 1000
- *hidden*: [400, 200, 100]
- *activation*: Rectifier
- *l1*: 1e-6
- *l2*: 1e-6
- *seed*: [6, 18, 34 ,42]
- *stopping_rounds*: 20

4.2 Importância dos Parâmetros

Este indicador é de grande importância para compreender a importância dos parâmetros físicos apontadas por cada modelo. Por serem de mais fácil interpretação, foram utilizados os resultados das árvores de decisão para avaliar a importância dos parâmetros. A forma de cálculo é mais detalhada na própria documentação da H2O. De qualquer forma, para as árvores de decisão, DRF e GBM, a importância escalada é obtida pela influência relativa de cada parâmetro, dependendo se o mesmo foi utilizado para separações durante a construção da árvore, e de quanto o erro quadrado foi reduzido como resultado. No caso do DLE, a relevância escalada é calculada pelo método de Gedeon, [Gedeon and Harris 1991] e pode ser acessada pelo código.

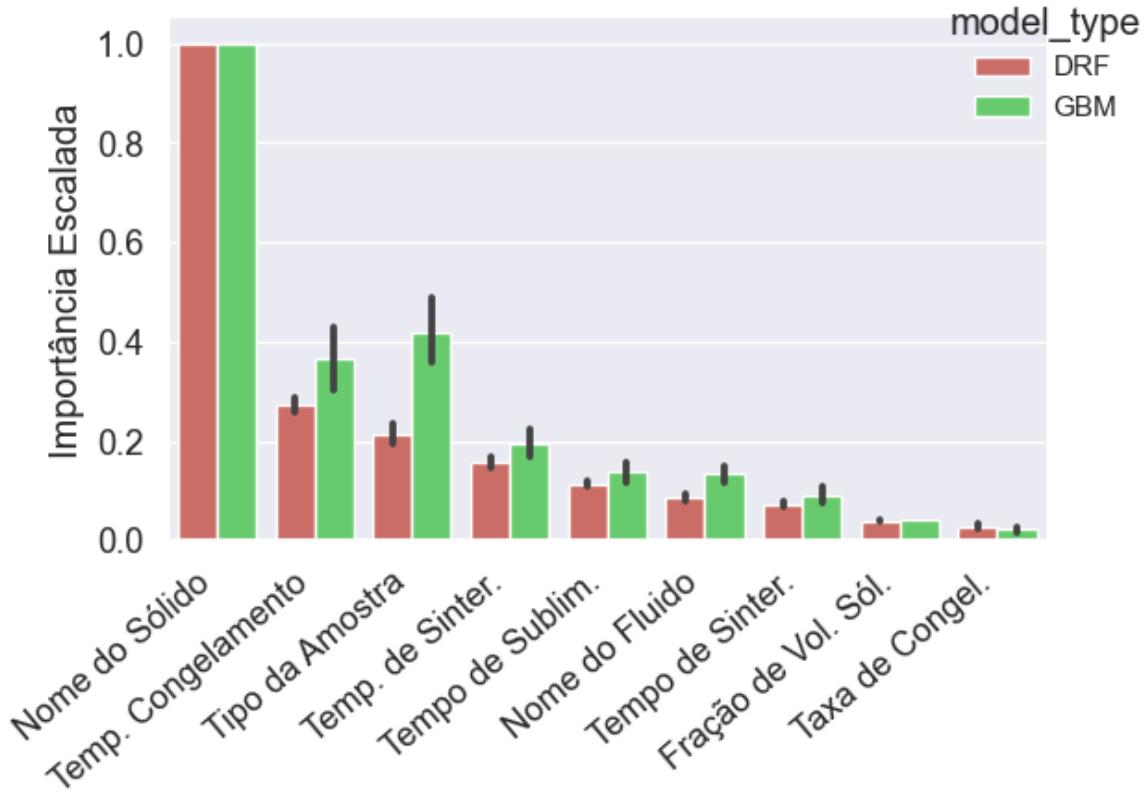


Figura 23: Importância Escalada dos parâmetros.

Pelas importâncias escalas obtidas na Figura 23, percebe-se que o nome do sólido, a temperatura de congelamento e o tipo da amostra foram os parâmetros mais relevantes nos modelos de árvore de decisão. A importância da fração de volume, conforme discutido na introdução, apresentou importância abaixo da esperada.

4.3 Resultados e Performance

A média dos resultados e o desvio padrão, σ , obtidos para os diferentes *seeds* na etapa de teste são descritos na Tabela 5. De forma mais detalhada, ilustra-se o resultado de cada modelo para cada *seeds* na Tabela 6. Por essas tabelas, pode-se observar que os modelos apresentaram resultados relativamente próximos, onde o modelo de redes neurais, DLE, apresentou resultado levemente superior e com menor desvio padrão entre os modelos.

Tabela 5: Média de performance obtida entre os *seeds* para cada modelo pelos dados de teste.

Modelo	R^2	σR^2	EMA
DLE	0.640	0.001	0.0898
DRF	0.624	0.04	0.0910
GBM	0.639	0.02	0.0849
Média	0.634	0.02	0.0886

Tabela 6: Performance de cada modelo por *seed*. "NaN" representa valores não calculados.

Modelo	R ² _treino	R ²	ΔR ²	EMA_treino	EMA	seed
DLE	0.782	0.650	0.132	0.0898	0.0587	6
DLE	0.760	0.639	0.121	0.0882	0.0597	18
DLE	0.746	0.633	0.112	0.0906	0.0628	25
DLE	0.740	0.627	0.113	0.0919	0.0640	34
DLE	0.752	0.648	0.104	0.0886	0.0634	42
DRF	NaN	0.570	NaN	0.0943	NaN	6
DRF	NaN	0.643	NaN	0.0914	NaN	18
DRF	NaN	0.637	NaN	0.0933	NaN	25
DRF	NaN	0.605	NaN	0.0913	NaN	34
DRF	NaN	0.666	NaN	0.0848	NaN	42
GBM	0.755	0.671	0.0837	0.0841	0.0722	6
GBM	0.809	0.639	0.170	0.0789	0.0614	18
GBM	0.817	0.607	0.210	0.0909	0.0578	25
GBM	0.809	0.646	0.162	0.0870	0.0604	34
GBM	0.805	0.631	0.173	0.0834	0.0616	42

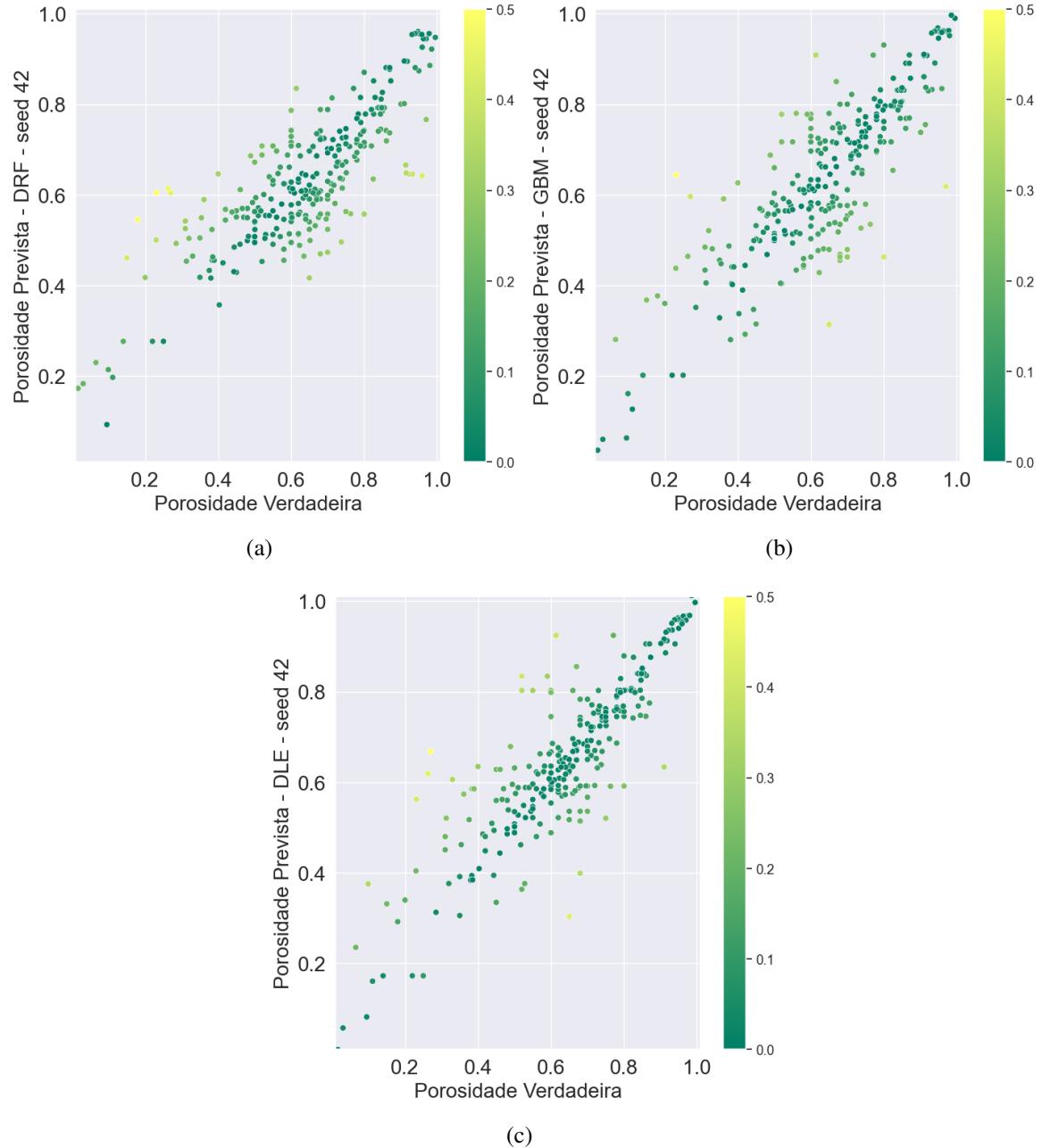


Figura 24: Performance dos modelos para o seed 42, porosidade prevista versus porosidade verdadeira: (a) DRF (b) GBM (c) DLE.

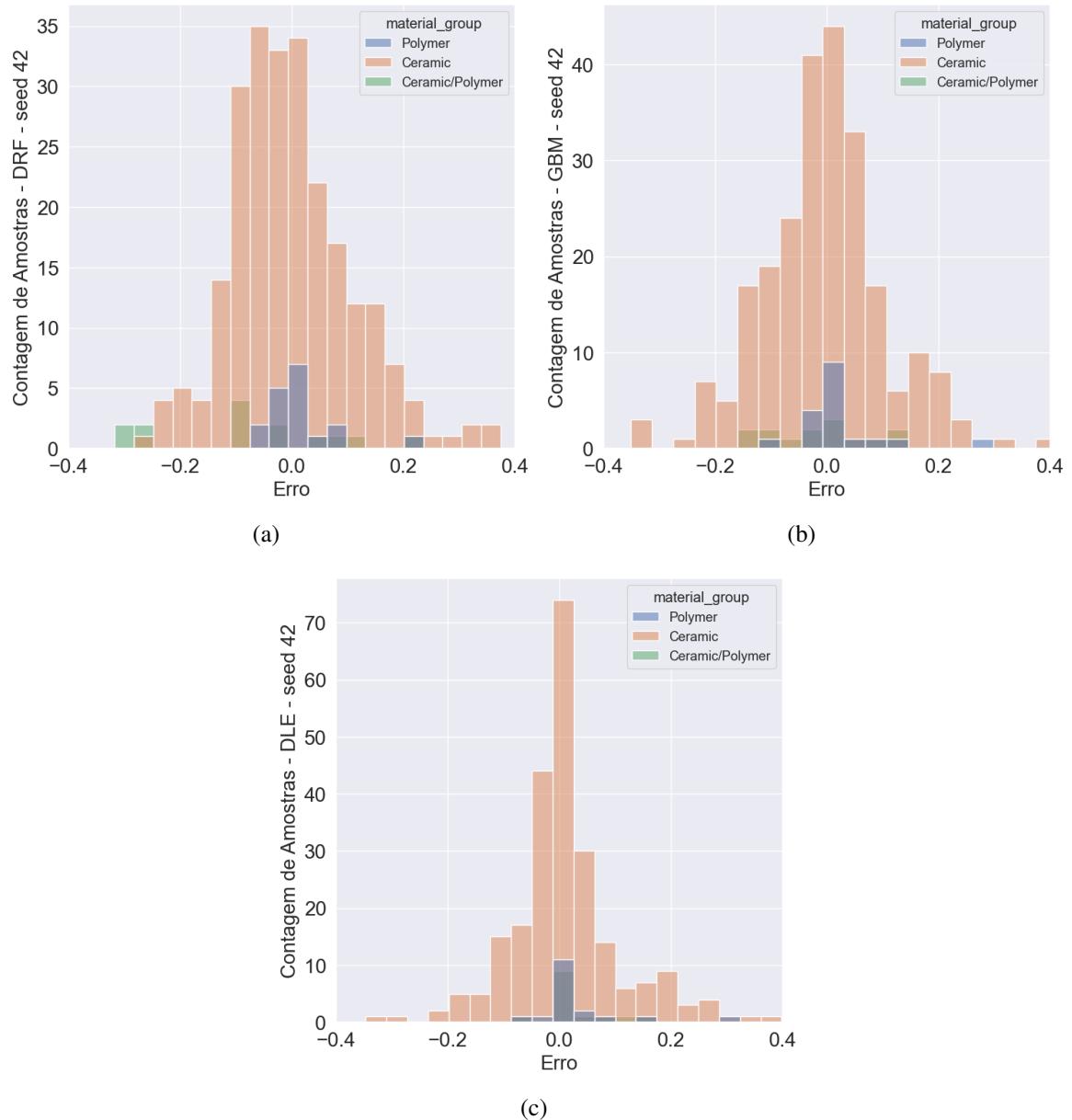


Figura 25: Distribuição de erro dos modelos para o seed 42 por tipo de material: (a) DRF (b) GBM (c) DLE.

Capítulo 5

Conclusão

Este projeto desenvolveu modelos capazes de predizer a porosidade a partir das informações sobre o nome do sólido, o nome do fluido, o tipo da amostra, a temperatura e taxa de congelamento, tempo e temperatura de sinterização, tempo de sublimação e frações de volume de sólido e líquido.

Foi realizada a análise exploratória dos dados, expondo as dificuldades e limitações encontradas, além de contextualizar a informações disponibilizadas pelos artigos da base de dados do FreezeCasting.net. A partir do embasamento teórico e da exploração dos dados foram selecionados os parâmetros para o treinamento dos modelos.

Finalmente, foram treinados e ajustados 3 modelos da biblioteca H2O. Os modelos apresentaram resultados próximos e satisfatórios para a predição da porosidade, com EMA médio de 0.886. O modelo que teve o melhor resultado, isto é, maior R^2 e menor desvio padrão, foi o DLE. Os modelos estão salvos e são disponibilizados online e podem servir como ferramenta auxiliar para predição da porosidade ou como base para desenvolvimento de futuros estudos e modelos.

Capítulo 6

Proposta de Estudos Futuros

Neste projeto, observou-se o potencial de diferentes modelos para a predição da porosidade. Existem diversas variações que podem ser realizadas para obter um resultado melhor.

Na seleção dos parâmetros, podem ser desenvolvidas soluções com outras abordagens sobre o descarte de dados nulos e sobre categorias com poucas amostras. Também é possível combinar parâmetros para facilitar o treinamento, por exemplo, combinando a fração de volume e de líquido como um único parâmetro. Também existem parâmetros que não foram selecionados por conterem poucas amostras não-nulas, como os dados de aditivos, que podem conter informações úteis.

Na modelagem, podem ser avaliados modelos diferentes, especialmente de outras bibliotecas. Uma aplicação promissora é o desenvolvimento de modelos agregados, *Stacked Ensembles* na H2O, onde se combinam diferentes modelos de IA para obter um resultado mais refinado. Para este tipo de solução, também é possível aproveitar os modelos já desenvolvidos e ajustados neste projeto. No artigo por [Liu et al. 2015], este tipo de solução é adotada para previsão da fratura em ossos.

Por último, é de grande interesse avaliar os erros de cada modelo segregando por parâmetros, e desta forma avaliar se a predição está sendo pior para categorias ou em situações específicas. Desta forma seria possível melhorar os resultados gerais a partir de modelos diferentes para critérios específicos.

Referências Bibliográficas

- [Bai et al. 2015] Bai, H., Chen, Y., Delattre, B., Tomsia, A., and Ritchie, R. (2015). Bioinspired large-scale aligned porous materials assembled with dual temperature gradients. *Science Advances*, 1:e1500849.
- [Butler et al. 2018] Butler, K., Davies, D., Cartwright, H., Isayev, O., and Walsh, A. (2018). Machine learning for molecular and materials science. *Nature*, 559.
- [Chang et al. 2012] Chang, Y.-T., Lin, J., Shieh, J.-S., and Abbod, M. (2012). Optimization the initial weights of artificial neural networks via genetic algorithm applied to hip bone fracture prediction. *Advances in Fuzzy Systems*, 2012.
- [Deville 2008] Deville, S. (2008). Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues. *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*, No 3.
- [Deville 2010] Deville, S. (2010). Freeze-casting of porous biomaterials: Structure, properties and opportunities. *materials, ISSN 1996-1944, www.mdpi.com/journal/materials*.
- [Gaudillere and Serra 2016] Gaudillere, C. and Serra, J. M. (2016). Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55(2):45–54.
- [Gedeon and Harris 1991] Gedeon, T. and Harris, D. (1991). Creating robust networks. In *[Proceedings] 1991 IEEE International Joint Conference on Neural Networks*, pages 2553–2557 vol.3.
- [H. Le Ferrand 2019] H. Le Ferrand, J. M. R. (2019). External fields for the fabrication of highly mineralized hierarchical architectures. *Cambridge University Press*, (1):169.
- [Kingsford 2008] Kingsford, C., S. S. (2008). What are decision trees? *Nat Biotechnol*, 28:1011–1013.
- [Kozo Ishizaki 2013] Kozo Ishizaki, Sridhar Komarneni, M. N. (2013). *Porous Materials: Process technology and applications*. Kluwer Academic Publishers.
- [Li et al. 2012] Li, W. L., Lu, K., and Walz, J. Y. (2012). Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution. *International Materials Reviews*, 57(1):37–60.

[Liu et al. 2015] Liu, Q., Cui, X., Chou, Y.-C., Abbod, M., Lin, J., and Shieh, J.-S. (2015).

Ensemble artificial neural networks applied to predict the key risk factors of hip bone fracture for elders. *Biomedical Signal Processing and Control*, 21.

[Liu et al. 2020] Liu, Y., Zhai, W., and Zeng, K. (2020). On the study of the freeze casting process by artificial neural networks. *ACS Applied Materials Interfaces*.

[Lu 2010] Lu, K. (2010). Surface patterning nanoparticle-based arrays. *Journal of Materials Science*, 45.

[Munch et al. 2008] Munch, E., Franco, J., Deville, S., Hunger, P., Saiz, E., and Tomsia, A. P. (2008). Porous ceramic scaffolds with complex architectures. *JOM - Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 60(6):54–58.

[Porter et al. 2012] Porter, M. M., Yeh, M., Strawson, J., Goehring, T., Lujan, S., Siripasop-sotorn, P., Meyers, M. A., and McKittrick, J. (2012). Magnetic freeze casting inspired by nature. *Materials Science and Engineering: A*, 556:741–750.

[Regina Negri Pagani1 2015] Regina Negri Pagani1, João Luiz Kovaleski1, L. M. R. (2015). Methodi ordinatio: a proposed methodology to select and rank relevant scientific papers encompassing the impact factor, number of citation, and year of publication. *Scientometrics*.

[Scotti and Dunand 2018] Scotti, K. L. and Dunand, D. C. (2018). Freeze casting – a review of processing, microstructure and properties via the open data repository, freezecasting.net. *Progress in Materials Science*, 94:243–305.

[Sofie 2007] Sofie, S. W. (2007). Fabrication of functionally graded and aligned porosity in thin ceramic substrates with the novel freeze-tape-casting process. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(7):2024–2031.

[Sofie and Dogan 2001] Sofie, S. W. and Dogan, F. (2001). Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(7):1459–1464.

[Szepes et al. 2007] Szepes, A., Ulrich, J., Farkas, Z., Kovács, J., and Szabó-Révész, P. (2007). Freeze-casting technique in the development of solid drug delivery systems. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(3):230–238.

[Waschkies et al. 2009] Waschkies, T., Oberacker, R., and Hoffmann, M. J. (2009). Control of lamellae spacing during freeze casting of ceramics using double-side cooling as a novel processing route. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(s1):S79–S84.

[Web of Science] Web of Science. Certain data included herein are derived from clarivate incites. © copyright clarivate 2021. all rights reserved.

[Yoon et al. 2007] Yoon, B.-H., Koh, Y.-H., Park, C., and Kim, H.-J. (2007). Generation of large pore channels for bone tissue engineering using camphene-based freeze casting. *Journal of the American Ceramic Society*, 90:1744 – 1752.