

T.C.  
DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
SOSYAL BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
TOPLAM KALİTE YÖNETİMİ ANABİLİM DALI  
KALİTE YÖNETİMİ PROGRAMI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

EPİKLOROHİDRİN KAUÇUK REÇETESİNDE KATLAR  
ARASI YAPIŞMA KUVVETİNİ ARTTIRMAYA YÖNELİK  
KARIŞIM DENEY TASARIMI ÇALIŞMASI

Esra ZADIKAN

Danışman  
Doç. Dr. Aysun KAPUÇUGİL İKİZ

İZMİR – 2021

**TEZ ONAY SAYFASI**



## YEMİN METNİ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Epiklorohidrin Kauçuk Reçetesinde Katlar Arası Yapışma Kuvvetini Arttırmaya Yönelik Karışım Deney Tasarımı Çalışması” adlı çalışmanın, tarafımdan, akademik kurallara ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, bunlara atıf yapılarak yararlanılmış olduğunu belirtir ve bunu onurumla doğrularım.

28/09/2021

Esra ZADIKAN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Epiklorohidrin Kauçuk Reçetesinde Katlar Arası Yapışma Kuvvetini

Arttırmaya Yönelik Karışım Deney Tasarımı Çalışması

Esra ZADIKAN

Dokuz Eylül Üniversitesi

Sosyal Bilimler Enstitüsü

Toplam Kalite Yönetimi

Kalite Yönetimi Programı

Deney tasarımı, istatistiksel teknikler kullanarak süreçlerin girdileri ve çıktıları arasında ilişki kurmamızı sağlayan sistematik bir yaklaşımdır. Bu çalışmada, deney tasarım uygulamalarının özel bir türü olan karışım deney tasarımı metodolojisi kullanılmıştır. Çalışmanın amacı, Epiklorohidrin (ECO) kauçuk reçetesi üzerinde karışım deney tasarımı yöntemlerini kullanarak denemeler planlamak ve deneme sonuçlarına göre kauçuk hortumlarda katlar arası zayıf yapışma problemlerini çözebilecek en uygun reçete tasarımını belirlemektir. Yüksek maliyetli ve yüksek teknolojiye sahip olan polar yapıdaki ECO kauçuk tercih edilerek minimum deneme sayısı ile model oluşturulması hedeflenmiştir. ECO kauçuk hortumların, teknik şartnamelerde talep edilen farklı değerlerdeki katlar arası yapışma kuvvetlerini karşılamak için geliştirilecek olan tahmin modeli kullanılabilir.

Karışım deney tasarımı çalışmaları, otomotiv sektöründe faaliyet gösteren, bir kauçuk hortum üreticisinin ECO kauçuk hamur reçetesine uygulanmıştır. ECO kauçuk hortumların, vulkanizasyon (pişim) sonrası tespit edilen katlar arası yapışma kuvvetini arttırmaya yönelik reçete tasarımı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Reçete içerisinde yapışma için etkili olan bileşenler ve bu bileşenlerin limit değerleri belirlenerek Design Expert 12 yazılımı ile deney reçeteleri geliştirilmiştir. Karışım tasarımlarına ilişkin teorik bilgiler, karışım tasarım tipleri ve özellikleri temel alınarak açıklanmaya çalışılmıştır. Optimal tasarım ve özel kübik modeli tercih edilmesi sonucunda toplamda 17 adet deneme reçetesi ortaya çıkmıştır. Deneme reçeteleri üretildikten sonra her bir reçete adımına karşılık gelen cevap değişkenlerine (çıkıtlara) ait veriler analiz edilmiştir. Karışım tasarımında kullanılan bileşenler ve yapışma kuvveti değeri

arasındaki ilişki için tahmin modelleri geliştirilmiştir. Araştırma sonucunda, karışım deney tasarımı uygulaması ile ürün performans özelliği geliştirilmiş ve tahmin modeli oluşturulmuştur. Geliştirilen deney tasarımı modelinin, ürün performansını arttırmak için en ekonomik şekilde reçete oluşturulmasına katkı sağlayacağı beklenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Karışım Deney Tasarımı, ECO Kauçuk Reçetesi, Katlar arası yapışma kuvveti, Design Expert, İstatistiksel Analiz



## **ABSTRACT**

**Master's Thesis**

**Mixture Experimental Design Study for Increasing Adhesion Strength  
Between Layers in Epichlorohydrin Rubber Recipe**

**Esra ZADIKAN**

**Dokuz Eylül University**

**Graduate School of Social Sciences**

**Department of Total Quality Management**

**Quality Management Program**

**Design of experiments (DOE) is a systematic approach to use statistical methods for relationship between process inputs and outputs. In this study, mixture experimental design methodology, which is a special type of experimental design applications, was used. The aim of this study is to plan trials on the Epichlorohydrin (ECO) rubber recipe by using the mixture design methods and to find the most suitable recipe design that can solve the problems of poor adhesion between the rubber hose layers. It is aimed to create a model with a minimum number of trials by choosing ECO rubber in polar structure, which has high cost and high technology. The estimation model can be used to meet the interlayer adhesion forces of different values demanded in the technical specifications of ECO rubber hoses.**

**Mixture experimental design was applied to the ECO rubber compound recipe of a rubber hose manufacturer in the automotive industry. Mixture experimental study is applied for improvement of adhesion strength between layers in epichlorohydrin rubber recipe which is detected after vulcanization process. Test recipes were developed with the Design Expert 12 software by determining the components that are effective for adhesion in the recipe and defining the tolerances of these components. Theoretical information on mixture designs has been tried to be explained based on mixture design types and properties. Optimal design and special cubic model were preferred and totally, 17 experiments were appeared. After the trial recipes were produced, the data of the response variables (outputs) corresponding to each recipe step were analyzed. Estimated models have been developed for the relationship between the components used in the mixture design and the adhesion strength**

value. As a result of the research, product characteristic of the hoses was developed, and the estimated model was formed for the future. The developed experimental design model will contribute to the creation of the recipe in the most economical way to increase the product performance.

**Keywords:** Mixture Experimental Design, ECO Rubber Recipe, Adhesion Strength Between Layers, Design Expert, Statistical Analysis



**EPIKLOROHİDRİN KAUÇUK REÇETESİNDE KATLAR ARASI YAPIŞMA  
KUVVETİNİ ARTTIRMAYA YÖNELİK KARIŞIM DENEY TASARIMI ÇALIŞMASI**

**İÇİNDEKİLER**

TEZ ONAY SAYFASI	ii
YEMİN METNİ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	xi
TABLolar LİSTESİ	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
GİRİŞ	1

**BİRİNCİ BÖLÜM  
KAUÇUK TEKNOLOJİSİ**

1.1. KAUCUĞUN TARİHÇESİ	5
1.2. KAUCUK MADDESİNİN ÖZELLİKLERİ	6
1.5. KAUCUK KARIŞIMI (REÇETELER)	8
1.6. KAUCUK ÇEŞİTLERİ	9
1.6.1. Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO)	10

**İKİNCİ BÖLÜM  
DENEY TASARIMINA GENEL BAKIŞ**

2.1. DENEY TASARIMI TARİHÇESİ	13
2.2. DENEY TASARIMI	14
2.3. DENEY TASARIMI TEMEL PRENSİPLERİ	17
2.3.1. Rassallaştırma	17
2.3.2. Tekrarlama	17
2.3.3. Bloklama	18
2.4. DENEY TASARIMI ADIMLARI	19

2.4.1. Problemin Tanımlanması	19
2.4.2. Faktör ve Faktör Seviyelerinin Belirlenmesi	20
2.4.3. Yanıt Değişkeninin Seçimi	20
2.4.4. Deneysel Tasarımın Seçilmesi	20
2.4.5. Deneyleerin Gerçekleştirilmesi	21
2.4.6. Deney Verilerinin İstatistiksel Analizi	21
2.4.7. Sonuç ve Öneriler	21
2.5. KARIŞIM DENEY TASARIMI	22
2.5.1. Karışım Deney Tasarımı Tarihçe	23
2.5.2. Karışım Deney Tasarımı Türleri	26
2.5.2.1. Simpleks Kafes Tasarımı	27
2.5.2.2. Merkezlenmiş Simpleks Kafes Tasarımı	29
2.5.2.3. Eksenel Tasarımlar	30
2.5.2.4. Optimal (Özel) Tasarımlar	30
2.6. KARIŞIM MODELLERİ	31
2.7. OPTIMUM FORMULASYON BELİRLEMeye YÖNELİK KARIŞIM DENEY TASARIMI UYGULAMALARI	34

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### KATLAR ARASI YAPIŞMA DEĞERİNİ ARTTIRMAYA YÖNELİK KARIŞIM DENEY TASARIMI UYGULAMASI

3.1. ARAŞTIRMANIN AMACI, ÖNEMİ VE KAPSAMI	37
3.2. ARAŞTIRMANIN YÖNTEMİ	37
3.3. MATERYAL VE METOT	46
3.3.1. Kauçuk Hamurların Hazırlanması	46
3.3.2. Kauçuk Hamura Uygulanan Testler	50
3.3.2.1. Reometre Testi	50
3.3.2.2. Sertlik	52
3.3.2.3. Yoğunluk	53
3.3.3. Kauçuk Plakaların Hazırlanması	53
3.3.4. Plakalara Uygulanan Testler	55
3.4. VERİ ANALİZİ	55
3.4.1. Katlar Arası Yapışma Testi (ECO Kauçuk – Para Aramid Takviye- ECO Kauçuk)	56

3.4.2. Reometre Test Sonuçlarının (ML, MH, ts2, t90) Yapışma Test Sonuçları ile ilişkisi	63
3.4.3. Sertlik Test Sonuçları	66
3.4.4. Yoğunluk Test Sonuçları	68
SONUÇ VE ÖNERİLER	70
KAYNAKÇA	73



## KISALTMALAR

<b>CO</b>	Epiklorohidrin (Homopolimer)
<b>ECO</b>	Epiklorohidrin (Kopolimer)
<b>HTEA</b>	Hata Türü ve Etkileri Analizi
<b>IATF</b>	International Automotive Task Force (Uluslararası Otomotiv Görev Gücü)
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Organizasyonu)
<b>PHR</b>	Parts Per Hundred Rubber (Yüzde Kauçuk Oranı)
<b>PLC</b>	Programmable Logic Controller (Programlanabilir Mantıksal Denetleyici)
<b>RSM</b>	Response Surface Methods (Yanıt Yüzeyi Metodu)
<b>SPC</b>	Statistical Process Control (İstatistiksel Proses Kontrol)
<b>TKY</b>	Toplam Kalite Yönetimi

## TABLULAR LİSTESİ

<b>Tablo 1:</b> Çapraz Bağlanmamış ve Bağlanmış Kauçuk Özellikleri	s.7
<b>Tablo 2:</b> ECO Kauçuk Temel Özellikler	s.12
<b>Tablo 3:</b> Karışım Deney Tasarımı Üzerine Yapılan Çalışmalar	s.25
<b>Tablo 4:</b> Karışım Deney Tasarımı Uygulamaları	s.36
<b>Tablo 5:</b> Reçete Kimyasalları ile Sertlik ve Tork İlişkisi	s.40
<b>Tablo 6:</b> ECO Referans Reçeteden Seçilen Kimyasalların Alt-Üst Limit Oranları	s.41
<b>Tablo 7:</b> Kimyasal Oranları	s.45
<b>Tablo 8:</b> Referans Reçete ve Deneme 1 Reçete Örneği	s.46
<b>Tablo 9:</b> Reçete Kimyasalları	s.47
<b>Tablo 10:</b> Kademe Proses Koşulları	s.49
<b>Tablo 11:</b> 2. Kademe Proses Koşulları	s.49
<b>Tablo 12:</b> Deney Setlerine Karşılık Gelen Yapışma Değeri Test Sonuçları	s.56
<b>Tablo 13:</b> Yapışma Testi Sonuçları ve Ortalaması	s.57
<b>Tablo 14:</b> Model Seçiminde Kullanılan İstatistiksel Veriler	s.59
<b>Tablo 15:</b> P Değerinin Yorumlanması	s.59
<b>Tablo 16:</b> Yapışma Değeri için Varyans Analizi Tablosu	s.60
<b>Tablo 17:</b> Özel Kübik Modele ait Katsayılar Tablosu	s.61
<b>Tablo 18:</b> ML, MH, ts2, t90 Test Sonuçları	s.63
<b>Tablo 19:</b> Sertlik Ölçümü Test Sonuçları	s.66
<b>Tablo 20:</b> Denemelere ait Yoğunluk Ölçümü Sonuçları	s.69

## ŞEKİLLER LİSTESİ

<b>Şekil 1:</b> Polimerlerin Sınıflandırılması	s.6
<b>Şekil 2:</b> Çapraz Bağlanmış ve Bağlanmamış Yapı	s.7
<b>Şekil 3:</b> Isıl Yaşlanma ve Yağda Şişme Dirençlerine Göre Kauçukların Konumlandırılması	s.10
<b>Şekil 4:</b> Epiklorohidrin (ECO) Kimyasal Formülü	s.11
<b>Şekil 5:</b> 1950 -1990 Yılları Arasında Kontrol Yöntemlerinin Kalite Düzeyine Olan Katkısı	s.14
<b>Şekil 6:</b> Bir Proses veya Sistemin Genel Gösterimi	s.15
<b>Şekil 7:</b> Deney Tasarımı Adımları	s.19
<b>Şekil 8:</b> Karışım Deney Tasarımı Üzerine İstatistiksel Literatürün Kronolojik Sıralaması	s.24
<b>Şekil 9:</b> İki Bileşenli (a) ve Üç Bileşenli (b) Karışımlar için Kısıtlı Faktör Uzayı	s.26
<b>Şekil 10:</b> Üç ve Dört Bileşenli Simpleks Kafes Karışım Tasarımları.	s.28
<b>Şekil 11:</b> Üç Bileşenli (A) ve Dört Bileşenli (B) Merkezlenmiş Simpleks Karışım Tasarımları.	s.29
<b>Şekil 12:</b> Araştırma Yöntemi Akışı	s.38
<b>Şekil 13:</b> 5 Neden Analizi I	s.39
<b>Şekil 14:</b> 5 Neden Analizi II	s.39
<b>Şekil 15:</b> Program Sınır Aralığı Uyarısı	s.42
<b>Şekil 16:</b> Optimal Tasarım Önerilen Değerler	s.43
<b>Şekil 17:</b> Optimal Tasarım Metotlar ve Deney Sayısı Detayı	s.44
<b>Şekil 18:</b> Özel Kübik Modeli	s.44
<b>Şekil 19:</b> Laboratuvar Banbury, PLC	s.48
<b>Şekil 20:</b> Deneme Hamurları	s.49
<b>Şekil 21:</b> Alpha MDR 2000 Rheometer	s.50
<b>Şekil 22:</b> Rheometre Testi Sonucu Elde Edilen Vulkanizasyon Eğrisi	s.51
<b>Şekil 23:</b> Hildebrand Sertlik Test Cihazı	s.52
<b>Şekil 24:</b> AS 220/C/2 Hassas Teraziler ile Hava (A1) ve Suda Ağırlık Ölçümü (A2)	s.53
<b>Şekil 25:</b> Plaka Basımı Hazırlık Aşaması	s.54
<b>Şekil 26:</b> Laboratuvar Presi	s.54
<b>Şekil 27:</b> Zwick/ Roell Test Makinası ve Test Uygulaması	s.55
<b>Şekil 28:</b> A, B, C Bileşenlerine ait Kontur Model Grafiği	s.62
<b>Şekil 29:</b> A, B, C Bileşenlerine ait 3D Yüzey Model Grafiği	s.62

<b>Şekil 30:</b> ML ve Ortalama Yapışma Değeri İlişkisi	s.64
<b>Şekil 31:</b> MH ve Ortalama Yapışma Değeri İlişkisi	s.65
<b>Şekil 32:</b> Sertlik ve Yapışma Değeri İlişkisi	s.67
<b>Şekil 33:</b> ML, MH ve Sertlik Değerleri Arasındaki İlişki	s.68



## GİRİŞ

Günümüzde işletmelerin sürdürülebilirliği, kalite anlayışının tüm çalışanlar tarafından benimsenmesiyle yakından ilişkilidir. Toplam Kalite Yönetimi (TKY), çalışanların tam katılımı ile müşteri taleplerinin belirlenen nitelikte, istenen miktarda ve zamanda, en ekonomik şekilde karşılanmasıdır. İşletmelerin TKY konusunda başarılı olabilmesi için üst yönetim desteğiyle kalite odaklı bir kültür oluşturmayı hedeflemesi gerekmektedir. Tüm çalışanların katılımı ile ortak hedefler doğrultusunda yapılacak olan çalışmalar, müşteri memnuniyetinin yanı sıra işletmelere finansal faydalar da sağlayabilir. Burada önemli noktalardan biri çalışanlardan maksimum verimi alabilmek için iç memnuniyeti sağlamaktır. Sürekli değişen rekabet ortamında kuruluşlar, iç ve dış müşteri memnuniyetini arttırmak ve birinci derecede tercih edilmek için, alanında kendini geliştirmeye, insana, bilgiye, iletişime, teknolojik gelişmelere ve yeni üretim metotlarına olan yatırımlarını sürdürmeye devam etmelidir.

Dünya'da otomotiv sektörü, gün geçtikçe gelişen ve ülke ekonomileri için önemi artan bir sektördür. Otomotiv sanayii, tüm sanayileşmiş ülkelerde ekonominin kalkınmasında temel kaynaklarından biridir. Sektörün ekonomide bu denli etkili olması, birçok sanayi dalıyla olan yakın ilişkisinden kaynaklanmaktadır. Otomotiv sanayisi, aracın tüm bileşenlerinin üretimini gerçekleştiren tedarikçilerin bulunduğu uzun bir üretici zincirine sahiptir. Bu sayede firmaların kalkınmasına ve istihdam imkanının artmasına katkıda bulunan sektörlerin başında gelmektedir. Bu sektörde firmalar arası rekabet hızla yükselmekte ve buna bağlı olarak verimlilik artışı, kaynakların etkin kullanımı, idari ve teknik organizasyon gibi unsurlar büyük önem kazanmaktadır. Bu kapsamda; Ar-Ge'ye yatırım, kalite yönetimi, ana ve yan sanayi arasında iş birliğine dayanan ilişkiler, nitelikli iş gücü istihdamı, esnek üretim yöntemlerinin uygulanması ve etkin pazarlama gibi özellikler rekabette öne çıkmayı belirleyen unsurlar olmaktadır. Ülkemizde otomotiv sektörü, üretim içindeki payı ve ekonomik katkı oranı değerlendirildiğinde, imalat sanayi içinde önde gelen sektörler arasında yer almaktadır. Sektörün yurtiçinde yaratmış olduğu değerler (yurtiçi girdi kullanımı ve katma değer toplamı) ekonomide çok önemli bir yere sahiptir. Sektörün imalat sanayi toplam üretimi içindeki payı imalat sanayi sektörler ortalamasının üstündedir. Otomotiv sektörü bugün olduğu gibi gelecekte de Türk ekonomisi için hayati önem taşıyan konumunu koruyacaktır. Vergi gelirlerine, istihdama ve ödemeler dengesine çok büyük katkılar yapan bu sektörün daha da gelişip uluslararası rekabet gücünü artırması, Türkiye ekonomisinin büyümesi açısından büyük önem taşımaktadır (Çorlu TSO, 2020).

Otomobil sektörü, düşük, orta ve yüksek teknoloji sektörleri ile güçlü bir bağlantıya sahiptir. Bu bağlantılar Türkiye'nin küresel otomobil sektöründe güçlü üretici firmalardan biri

olmasını sağlamıştır. Otomobil sektörü, demir, alüminyum, çelik, cam, halı, tekstil, plastik ve kauçuk gibi birden fazla sektörle yakın ilişkisi nedeniyle ülke ekonomilerinde lokomotif sektör olarak kabul edilmektedir. Talep tarafından otomobil satışları, yurt içi talebin önemli bir parçasıdır. Türkiye İstatistik Kurumu tarafından 2020 yılı için yayınlanan resmi fiyat endeksindeki (2003 = 100) resmi ağırlıklara göre tüm harcamaların %5,9'u otomobil satışlarından oluşturmaktadır. Türkiye'de otomotiv sektörü toplam üretimi 2019 yılında %5,7 oranında daralarak 1,5 milyon araca yaklaşmıştır. Bu üretim değeriyle Türk otomotiv sektörü üretimde dünyada 15. sırada yer almaktadır. 2019 başı itibarıyla sektörün üretim kapasitesi 1,7 milyon araçtır. 2019 yılında üretilen araçların %67'si otomobil, %33'ü ise ticari araçlardan oluşmuştur. Üretilen otomobillerin %84'ü, ticari araçların ise %88'i ihraç edilmektedir. Avrupa ihracattan aldığı %90'nın üzerindeki payla sektörün en önemli ihraç pazarı konumundadır. 2019 yılında yurt içinde 492 bin araç satışı gerçekleştirilmiştir. Dijitalleşme konusunda ülkemizin öncü sektörlerden olan otomotiv sektörü, yeni teknolojileri entegre etme konusunda başarılı olmaya devam etmektedir. Önümüzdeki yıllarda da sektörün entegrasyon kabiliyeti, sektörün geleceği açısından önemli olacaktır (A&T Bank, 2020).

Otomotiv sektöründe küreselleşmenin etkisiyle artan rekabet ortamı ve çeşitlilik, üreticileri sürekli ve dinamik bir gelişme içerisinde, ileri teknolojilerin yer aldığı büyük yatırımlar yapmaya sürüklemektedir. Ancak sadece yatırımdan ibaret olan gelişmeler, işletmelerde başarı devamlılığını sağlamada yetersiz kalabilir. Bu tip girişimler çalışanların bilinçli farkındalığı ve müşteri kalite beklentisinin karşılanmasıyla desteklenmelidir. Otomotiv sektöründe toplam kalite yönetimi anlayışını destekleyen en temel araçlardan biri IATF 16949 Otomotiv Kalite Yönetim Sistemi'dir. Buna ilave olarak günümüzde global anlamda birçok firmanın kullandığı ISO 9001 Kalite Yönetim Sistemi Şartları temel standartlardan biridir. IATF 16949 Otomotiv Kalite Yönetim Sistemi tek başına bir kalite yönetim sistemi standardı olmayıp ISO 9001 ile uygulanan tamamlayıcı bir standart olma özelliği taşımaktadır. IATF 16949 Otomotiv Kalite Yönetim Sistemi şartları otomotiv endüstrisine özel gereksinimleri içermektedir. Uluslararası kabul görmüş bu standart sürekli iyileştirmeyi kolaylaştıran, hataların önlenmesine yönelik temeller üzerine kurulmuş müşteri odaklı bir standarttır, aynı zamanda tedarikçi ve çalışanların iyileştirilmesini de destekler. Risk temelli yaklaşım gerekliliği, analizler yapılarak olası problemlere karşı hataların öngörülmesini ve bulgulara yönelik tedbirlerin alınmasını tetikler. IATF 16949 Kalite Yönetim Sisteminde işletmelerin uygulamakta olduğu beş temel araç vardır. Bunlar ileri ürün kalite planlaması, üretim parçası onay süreci, hata türleri ve etkileri analizi, kontrol planı, istatistiksel proses kontrolü ve ölçüm sistemleri analizidir. Hata türleri ve etkileri analizi (HTEA) çalışmaları sonucunda kontrol planları oluşturulmaktadır. Kontrol planları, iş akışı boyunca ürün ve proseslere ait kontrol faaliyetlerini içeren

dokümanlardır. Ürün özel karakteristikleri, HTEA çalışmaları ve kontrol planlarında belirtilmektedir. Özel karakteristikler; ürünü, fonksiyonunu, performansını veya sonraki süreçlerine uygunluğunu etkileyebilen ürün karakteristiği veya imalat süreci parametresidir. Örneğin, hortumların teknik resimlerinde yer alan et payı ve iç çap ölçüleri, sızdırmazlık gibi özellikleri müşteri tarafından özel karakteristik olarak belirtilebilir. Müşteri tarafından belirlenen ve kuruluş tarafından gerçekleştirilen risk analizleri de dahil olmak üzere şirketlerin, özel karakteristiklerini belirlemek için proseslerini kurmak, belgelemek ve uygulamak için çok disiplinli bir yaklaşım ile çalışmalar yapması beklenmektedir. Özel karakteristikler, istenen gereklilikleri sağlamaz ise güvenlik veya fonksiyon anlamında ciddi problemler oluşabilir. (IATF 16949 Standard, 2016: 29).

Bu çalışmada, otomotiv endüstrisinde önemli bileşenlerden biri olarak kullanılan Epiklorohidrin (ECO) kauçuk hortumlar için müşteriler veya işletmeler tarafından özel karakteristik olarak kabul edilebilen katlar arası yapışma değerinin artırılmasına odaklanılmaktadır. Çalışma sonucunda oluşturulacak olan tahmin modeli reçete geliştirmede kullanılabilecektir.

Otomotivde ısıtma, soğutma, yağlama, yanma, besleme gibi işlevlerin yerine getirebilmesinde akışkan sistem devreleri kullanılmaktadır. Akışkan sistem devreleri kauçuk hortumlar, kauçuk kalıplı parçalar, plastik borular, plastik kalıplı parçalar, metal borular ve bağlantı elemanlarından oluşmaktadır. Akışkan devrelerindeki hortumlar su, hava, yağ ve yakıt hortumları olmak üzere dörde ayrılır. Bu çalışmada ele alınan ECO kauçuk hortumlar, yakıtlara ve petrol türevli yağlara dayanım sağlamaktadır. -40°C ile 135°C sıcaklık aralığında kullanılabilir. Kullanım alanı olarak, yakıt hortumları üretimi, yağ keçeleri, o-ring ve çeşitli silindir kaplama üretimi, özel maksatlı elektrik tel ve kablo üretimi ve yapııştırıcı üretiminde kullanılmaktadır. ECO kauçuğun hammadde maliyetleri yüksektir.

Bu çalışmanın amacı, karışım deney tasarım çalışmaları ile otomotiv sektöründe kullanılan ECO kauçuk hortumların, katlar arası yapışma değerini arttırmaktır. Yapılan bu çalışma ile literatüre reçete tasarım çalışması, reçete tasarımında yapışmayı etkileyen kimyasalların seçimi ve istatistiksel tahmin modeli ile katkı sağlanacaktır. Araştırmada, yüksek maliyetli ve yüksek teknolojiye sahip olan polar yapıdaki ECO kauçuğun tercih edilmesinin önemli nedenlerinden biri de deneme yanılma çalışmalarına gerek duymadan, gerekli olan minimum deney sayısı ile nihai sonuca ulaşılmasının hedeflenmesidir. Geliştirilen deney tasarımı modelinin, ürün performansını arttırmak için en ekonomik şekilde reçete oluşturulmasına katkı sağlayacağı beklenmektedir.

Çalışmanın bundan sonraki kısmında ECO kauçukların kimyasal yapısı, kullanım alanları ve reçete içerikleri, deney tasarımı, karışım deney tasarımı yöntemleri, reçete

tasarımları ile yapılan deney çalışmaları, kullanılan materyaller ve metotlar, araştırmaya ait bulgular ve son olarak da sonuç bölümü paylaşılacaktır.



## BİRİNCİ BÖLÜM

### KAUÇUK TEKNOLOJİSİ

#### 1.1. KAUCUĞUN TARİHÇESİ

Kauçuğu ilk tanıyan kişinin Kristof Kolomb olduğu tahmin edilmektedir. Kolomb Amerika kıtasına yaptığı seyahat sırasında Haiti adasındaki yerlilerin, ağaçtan elde edilen elastik reçineden top ve çeşitli giysiler yaptıklarını görmüştür. Amazon nehri civarında yaşayan yerlilerin bu ağaca 'caa-o-chu' dedikleri bilinmektedir. Yerlilerin dilinde 'caa' odun-tahta, 'o-chu' akmak-ağlamak demektir. Esas üretim dünyanın her yerinde *Havea Brasiliensis* ağacıdır. Bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan alınan süte benzer bir sıvıdan elastik malzemeler üretilmektedir. 1839-1840 yıllarında Amerika Birleşik Devletleri'nde Goodyear, İngiltere'de Hancock, kauçuğu kükürtle birleştirdiler ve sıcakta yapışkan olmayan, soğukta esnekliğini kaybetmeyen bir madde elde ettiler.

Kauçuğun tarihçesinde önemli kilometre taşları;

- 1751 İlk kez teknik anlamda kullanılmıştır.
- 1803 Paris'te ilk kauçuk fabrikası kurulmuştur.
- 1839 Charles Goodyear vulkanizasyonu keşfetmiştir.
- 1888 John Boyd Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiği üretilmiştir.
- 1909 Almanya'da Bayer Laboratuvarlarında F. Holman tarafından ilk sentetik kauçuk üretilmiş ve dünyada ilk patenti alınmıştır.
- 1912 Almanya'da %100 sentetik kauçuktan ilk otomobil lastiği üretilmiştir.
- 1916 İlk sentetik kauçuk tesisi 150 ton/ay kapasite ile üretime başlamıştır.
- 1929 Hermann Staudinger butadien'den SBR ve NBR kauçuklarını elde etmiş ve bu kauçukların üretimine başlamıştır.
- 1937 Amerikalı kimyagerler Sparks ve Thomas tarafından Butil kauçuğu elde edilmiştir.
- 1963 EPDM kauçuğu ilk kez ticari olarak üretilmeye başlamıştır (Savran, 2001:19).

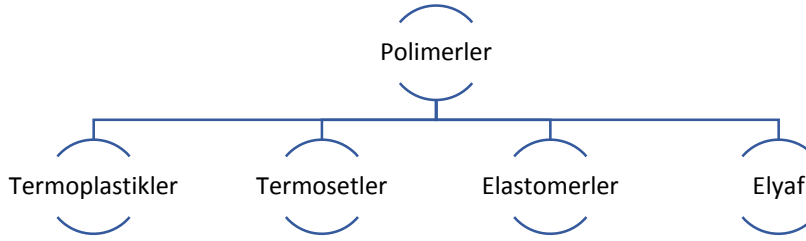
Sentetik kauçuğun üretilmesi ile sektör çok hızlı bir şekilde büyümeye başlamıştır. Sentetik kauçuklardan üretilen malzemeler hayatımızın vazgeçilmezleri arasına girmiştir. Sektörde üretilen malzemelerin bir kısmı şunlardır: Araç lastikleri, hava süspansiyon körükleri, contalar, sıcak ve soğuk su hortumları, bulaşık ve çamaşır makinesi parçaları, akaryakıt ve fren hortumları, cam silecekleri, transmisyon

kayışları, aks körükleri, radyatör ve hava hortumları, kapı ve cam profilleri, salınım, titreşim takozları, izolasyon (yalıtım) elemanları, konveyör bant imalatı, ayakkabı üretimindeki ökçedir (Ayrancı, 2019:4).

## 1.2. KAÜÇUK MADDESİNİN ÖZELLİKLERİ

Polimerler, monomer adı verilen tek parçalı küçük moleküllerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları büyük moleküllerdir. Polimerleri kimyasal yapılarına, menşelerine ve fiziksel özelliklerine göre sınıflandırmada kesin çizgilerle ayırmak mümkün olmayabilir. Polimerler aşağıda Şekil 1 'de fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılmıştır (Savran, 2001:12). Bunlar arasında, elastomerler, polimerlerin seyrek çapraz bağlarla bağlanması sonucu oluşan ağ veya ağ yapılarıdır. Elastomerler, oda sıcaklığında orijinal uzunluğunun en az iki katı kadar uzayabilen ve bu kuvvet ortadan kaldırıldığında hızlıca eski haline dönebilen polimerik malzemelerdir. Elastomerlerin en önemli özelliği olan yüksek elastikiyet, tamamen molekül yapılarının içerdiği düşük çapraz-bağ yoğunluğuna sahip ağı yapıdan kaynaklanmaktadır. Elastomer malzeme üretebilmek için kauçuk ve diğer katkı maddeleri kullanılmaktadır.

Şekil 1: Polimerlerin Sınıflandırılması

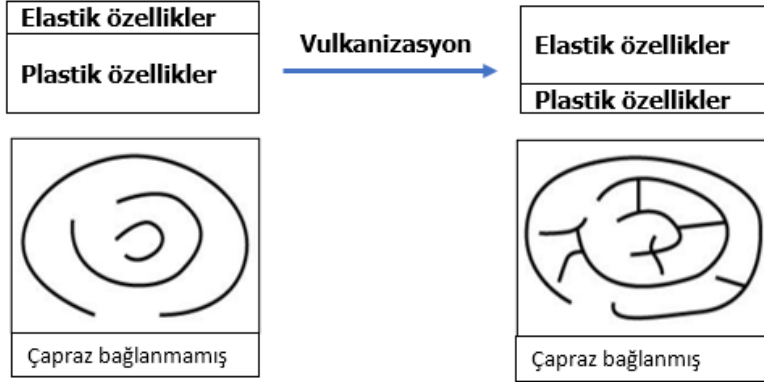


Kaynak: Savran, 2001: 12'den esinlenilmiştir.

Kauçuklar çapraz bağlanmamış fakat çapraz bağlanabilme özelliğine sahip vulkanize olabilen polimerlerdir. Yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında koyu sıvı halde akış özelliği gösterirler. Böylece uygun şartlar altında şekillendirilebilirler.

Çapraz bağlanabilme özelliği vulkanizasyonla açıklanabilir. Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak (çapraz bağlanma reaksiyonu) ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip bir duruma gelmesi ve getirilmesi işlemidir. Şekil 2 kauçuk vulkanizasyon öncesi yüksek plastik, düşük elastik özelliklere sahip iken, vulkanizasyon sonrası yüksek elastik, düşük plastik özelliklere sahip olur.

**Şekil 2:** Çapraz Bağlanmış ve Bağlanmamış Yapı



Kaynak: Savran, 2001: 21.

Çapraz bağlanabilme koşullarının oluşabilmesi için vulkanize edilebilir bir kauçuk karışımı, sıcaklık, basınç ve zaman faktörlerine ihtiyaç vardır. Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış polimerin özellikleri Tablo 1 'de karşılaştırılmıştır (Savran, 2001:20-21).

**Tablo 1:** Çapraz Bağlanmamış ve Bağlanmış Kauçuk Özellikleri

Çapraz bağlanmamış (çiğ, vulkanize olmamış)	Çapraz bağlanmış (pişmiş, vulkanize olmuş)
Yumuşak	Sert
Yapışkan	Yapışkan olmayan
Düşük mukavemet	Yüksek mukavemet
Yüksek kalıcı deformasyon	Düşük kalıcı deformasyon
Çözünme	Çözünmeme veya az çözünme
Isıdan etkilenme	Isıdan düşük oranda etkilenme
Termoplastik özellikler	Elastik özellikler

## 1.5. KAUÇUK KARIŞIMI (REÇETELER)

Kauçuk polimeri, hammaddeler ve katkı maddelerinin, uygun proses koşullarında belirli oranlarda karıştırılması ile kauçuk karışımları elde edilir. Amaca uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal bir bütünlük sağlamış maddelerin tamamı kauçuk reçetesi veya formülünü oluşturur. Kauçuk reçetesi, malzeme standartlarındaki gereklilikleri ve istenen bitmiş ürün özelliklerini karşılayabilecek nitelikte olmalıdır. Kauçuk reçetesi hazırlanırken aşağıdaki durumlar göz önünde bulundurulmalıdır:

- Mevcut kauçuk özelliklerinin niteliği
- Vulkanizasyon veya kütleme sisteminin beklentilere cevap verebilmesi
- İstenen fiziksel özellikleri ve yaşlanmayı sağlayan kimyasalların seçimi, dağılımı
- Proseste kullanılacak ekipmanlar
- Ticari kauçuk reçete tasarımı
- Hammaddelerin ve bitmiş ürünün test edilebilirliği ve değerlendirilebilmesi

Kauçuk teknolojisinde oranlar, ana hammadde olan polimerin (kauçuk) ağırlıkça birim kabul edildiği bir esasa dayanır. Buna PHR (yüzde kauçuk oranı) denir. Bir kauçuk karışım reçetesi aşağıdaki maddelerden oluşur:

- Kauçuk
- Dolgu maddeleri
- Yumuşatıcılar
- Proses Kolaylaştırıcılar
- Yaşlanmayı önleyiciler
- Vulkanizasyon maddeleri (pişiriciler, aktivatörler, hızlandırıcılar)
- Diğer katkı maddeleri (boyalar, koku vericiler, şişiriciler)

Her kauçuk karışımı reçetesi, yukarıdaki malzemelerin tamamını içermez. Ancak kauçuk ve vulkanizasyon maddeleri mutlaka her reçetede yer alır. İstenen ürün özelliklerini karşılamak için farklı kauçuk tipleri ile farklı reçeteler oluşturulmaktadır.

Kauçuk üreticileri, mevcut kauçuk reçetelerini yayınlamazlar. Reçeteler, teknik bilgi kaynağı olarak (know-how) işletmeler tarafından saklı tutulur (Bakiler, 2012:19-20).

## 1.6. KAUÇUK ÇEŞİTLERİ

Kauçuklar genel olarak doğal kauçuklar ve sentetik kauçuklar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğal kauçuklar, Hevea Brasiliensis ağacının lateksinden elde edilmektedir. Lateks, ağaç kabuğunun özel bıçakla çizilip özel kaptan toplanması ile elde edilir. Sentetik kauçuklara göre proses edilebilirliği daha zordur. Doğal (tabii) kauçuğun 2/3 ü otomotiv lastiği üretiminde kullanılır.

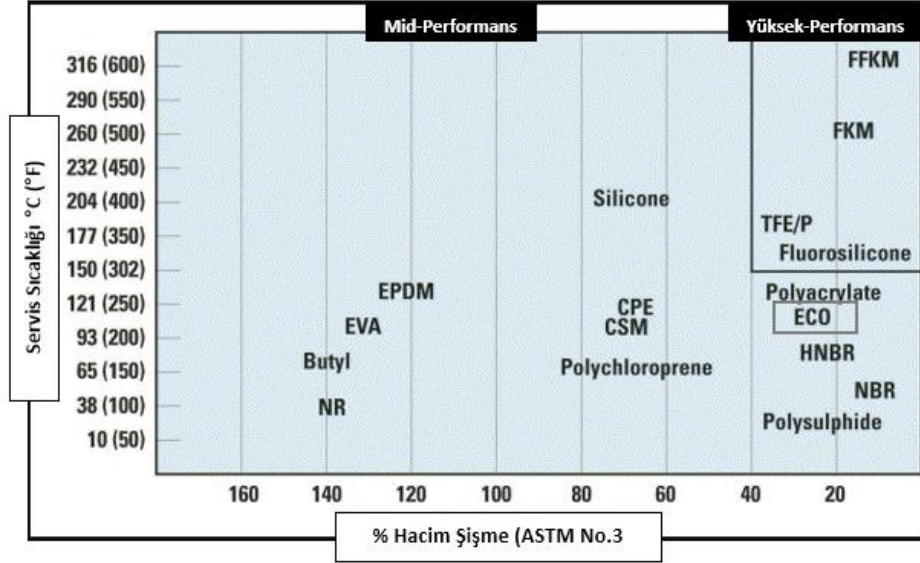
Sentetik kauçuklar, doğal kauçuk dışındaki diğer kauçuk tiplerini kapsarlar. Petrolden elde edilen kimyasal maddelerle yapılan kauçuğa yapay (sentetik) kauçuk denir. Tamamen kimyasal yollarla endüstriyel tesislerde üretilirler. Kullanım amaçları ve özellikleri nedeni ile çok çeşitli tipleri mevcuttur. Ticari olarak üretilen yaklaşık 35 adet sentetik kauçuk çeşidi vardır. Sentetik kauçuklar özellikle otomotiv sektöründe geniş bir kullanım ağına sahiptir. Otomotiv sektörünün yanı sıra beyaz eşya, tekstil, ayakkabı tabanı, yapıştırıcı imalatı gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Kauçuk parçaların üretiminde, müşterilerin istekleri doğrultusunda kauçuk çeşitlerinden mamüle uygun olan hammaddeyi ve kimyasal bileşimleri kullanılırlar. En çok kullanılan sentetik kauçuk tipleri aşağıdaki gibidir (Bakiler, 2012:18):

- Stiren- bütadien kauçuklar (SBR)
- Bütadien kauçuklar (BR)
- EPM, EPDM kauçuklar
- Akrilonitril- bütadien kauçuklar (NBR)
- Kloropren kauçuklar
- Akrilik kauçuklar (ACM)
- **Epiklorohidrin kauçuklar (ECO, CO)**
- Floro Elastomerler (FKM)
- Silikon kauçuklar (VMQ, PMQ, MQ)

SAE J200 (ASTM D2000), otomotiv kullanımına yönelik diğer endüstriler tarafından göreceli performans için genel bir kılavuz olarak benimsenen, kauçuk ürünleri belirtmek için kullanılan bir sınıflandırma sistemidir (Stahl, 2006:30-33).

Şekil 3 'te belirtilen elastomerler ısıyla yaşlanma ve yağda şişmeye karşı dirençlerine göre konumlandırılmıştır. Bu sistem, elastomerleri karakterize etmek ve konumlandırmak için değerli bir araç olmasına rağmen doğru kauçuğu belirlemek için saha deneyimine, laboratuvar testlerine ve malzeme uzmanlarının rehberliğine de başvurulmalıdır (Stahl, 2006:30-33).

**Şekil 3:** Isıl Yaşlanma ve Yağda Şişme Dirençlerine Göre Kauçukların Konumlandırılması



Kaynak: Stahl, 2006: 30.

Bu tezde sentetik kauçuk çeşitlerinden ECO (epiklorohidrin) ile ilgili çalışmalar yapılacaktır. SAE J200 sınıflandırma sistemine göre, ECO kauçuk yüksek performans gösteren diğer kauçuklardan, sıcaklık dayanımı yönünden ayrılmaktadır. Yüksek performanslı kauçuklar kadar şişme dayanımı mevcuttur ancak ısı dayanımı 120 °C ye kadar sınırlıdır. Yağ ve yakıt hortumlarının çalışma sıcaklığı ve akışkan özelliği uygun olduğu durumlarda tercih edilmektedir.

### 1.6.1. Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO)

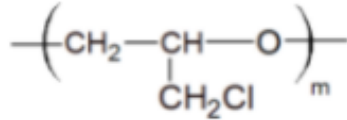
Homopolimerler (CO) ve kopolimerler (ECO), epiklorohidrin ürün ailesini oluşturur. Yaklaşık 40 yıl önce geliştirilen homopolimer, kauçuksu, ağırlıklı olarak amorf bir polimer iken, kopolimer ayrıca etilen oksit içerir. Polimerler benzine karşı mükemmel direnç gösterir ve bu nedenle birçok otomotiv uygulaması için idealdir. Yakıt direncine ek olarak, CO ve ECO iyi yaşlanma direncine sahiptir, geniş bir sıcaklık aralığında çalışır ve florelastomerler ve diğer bazı polimerlerle karşılaştırıldığında nispeten ucuzdur (Dick, 2001: 138).

Epiklorohidrin, polietilen eterin, kloro metil ile oluşturduğu reaksiyon sonucu oluşan amorf yapıda bir polimerdir, formülü Şekil 4 'te verilmiştir. CO olarak adlandırılmaktadır. Yüksek polaritede olması nedeniyle, yağ ve yakıtlara karşı çok dayanıklıdır. Camı geçiş sıcaklığı -25 °C civarındadır. ECO ile -40 °C sıcaklıklara

yaklaşan düşük sıcaklık değerleri elde edilmektedir. CO yüksek miktarda kloro metil grupları içerdiğinden daha yüksek vulkanizasyon hızı sağlanabilmekte ve daha yüksek polarlık elde edilebilmektedir. Şişmeye karşı daha dayanıklıdır. Yanmaya karşı dirençli ve düşük gaz geçirgenliği özelliğindedir. ECO daha az sayıda klorometil grubu içerdiğinden, şişme ve ısı dayanıklılıkları CO'dan daha düşüktür. NBR ile kıyaslandığında şişme dayanımı ile, düşük ve yüksek sıcaklık performansları daha mükemmeldir (Savran, 2001:20-21).

Nitril kauçuğa çok benzer özelliklere sahiptir, ancak daha iyi ısı ve ozon direncine ve gelişmiş düşük sıcaklık esnekliğine sahiptir. Ayrıca, ECO kauçuklar çok düşük gaz geçirgenliğine, mükemmel hava direncine, iyi sıkıştırma setine, iyi ısı ve mineral yağ direncine sahiptir. Hidrojen peroksitlere, ozon ve alkalilere karşı direnci de iyi veya mükemmeldir.

**Şekil 4:** Epiklorohidrin (ECO) Kimyasal Formülü



Kaynak: Polymer Properties Database, 2015-2021.

Bununla birlikte, epiklorohidrin kauçukların (ıslak) klor, güçlü asitler, yaygın birçok polar çözücüler (alkoller, aminler, esterler, ketonlar) ve fosfat ester bazlı hidrolik sıvılar ile kullanımı uygun değildir. Zayıf elektriksel özellikleri, düşük aşınma direnci ve yalnızca orta derecede düşük sıcaklık esnekliğini içerirler.

Epiklorohidrin elastomerler otomotiv endüstrisinde contalar, O-ringler, kablo kılıfları, kayışlar, keçe, diyafram, yakıt, sıcak su ve hava hortumları ve vals kaplamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, ECO kauçuklar, kauçuk yapıştırıcıların önemli bir bileşenidir. Ancak, metalleri aşındırıcı özelliklerinden dolayı kauçuğu metale yapıştırmak için uygun değildirler. ECO kauçuk malzemelerin temel özellikleri Tablo 2 'de belirtilmiştir (Polymer Properties Database, 2015-2021).

**Tablo 2:** ECO Kauçuk Temel Özellikler

Sıcaklık aralığı	-35/ 120 °C
Kalıcı deformasyon	Orta
Dayanıklılık	Orta
Düşük sıcaklık dayanımı	İyi
Aşınma direnci	Zayıf
Gaz geçirgenliği	Mükemmel
Hava dayanımı	Orta
Su dayanımı	Mükemmel
Ozon dayanımı	Mükemmel
Madeni yağ dayanımı	Mükemmel
Kimyasal dayanım	Orta
Alev dayanımı	İyi
Isı dayanımı	İyi

Kaynak: Polymer Properties Database, 2015-2021.

Epiklorohidrin için kütleme sistemleri değişiklik gösterebilir. Peroksit ve koagent, etilen tiyoüre ve kurşun oksit, bir guanidin ve magnezyum oksit gibi sülfür ve organik hızlandırıcıları içerir (Dick, 2001: 138).

## İKİNCİ BÖLÜM

### DENEY TASARIMINA GENEL BAKIŞ

#### 2.1. DENEY TASARIMI TARİHÇESİ

Deney tasarımı çalışmalarında istatistiksel metot kullanımı, ilk olarak İngiltere de istatistik ve veri analizlerinden sorumlu Ronald A. Fisher tarafından gerçekleştirilmiştir. Fisher, agrobiyolojik çalışmalarında deney tasarımını keşfetmiş ve iyileştirerek katkı sağlamıştır. Amerika'da tarım sektöründe üretimin geliştirilmesi için uygulanmış ve Amerika'nın bu alanda lider konuma gelmesine büyük katkıda bulunmuştur. Yöntem özellikle tarım alanında, çeşitli gübre ve dozları ile iklim koşullarının ve sulama yüzeylerinin çeşitli ürünlere olan etkilerini belirlemek üzere uygulanmıştır. Ronald Fisher, bunun yanı sıra deney verilerinin analiz edilmesinde de klasik uygulama sayılan "Varyans Analizi" (ANOVA) yöntemini de geliştirmiştir (Şirvancı, 1997:13-14).

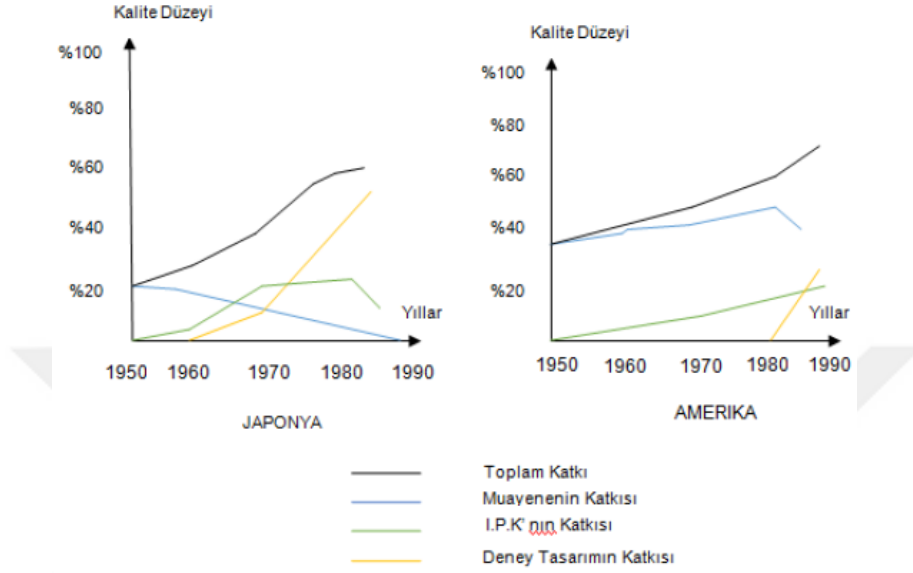
Deney tasarımı endüstriyel uygulamaları, ilk olarak 1930lu yıllarda başlamıştır. İlk uygulamalar İngiliz tekstil ve yün endüstrisinde gerçekleşmiştir. 2. Dünya savaşından sonra, Amerika ve Batı Avrupa'da kimya ve proses endüstrisinde kullanıma sunulmuştur. Bu endüstri grupları her zaman deney tasarımının kullanımında elverişli alanlar içerisinde yer almıştır. Deney tasarımı uygulamaları rakiplere karşı rekabette belirleyici bir teknik olmuştur (Montgomery, 1991: 12).

Deney tasarımı uygulamaları kimya ve ilaç sektörlerinde de uygulanmış olmasına rağmen, imalat sektöründeki uygulamaları, 1970'lere kadar son derece kısıtlı kalmıştır. Amerika'da imalat sektörü, 1980'lerin başında, deney tasarımını Japon kalitesinin nedenlerini araştırırken yeniden keşfetmiştir. Deney tasarımı, o tarihlerde Japonya'da Profesör Genichi Taguchi'nin önderliğinde yoğun ve etkili olarak uygulanmıştır. Taguchi, deney tasarımına kuramsal yenilikler getirmemiştir ancak üretimdeki uygulamalarda yenilikler yapmış ve başarılı uygulamalarla yöntemin imalat sektöründe kabul görmesini sağlamıştır (Şirvancı, 1997:13-14).

1950 ile 1990 yılları arasında; kalite kontrol, istatistiksel proses kontrol ve deney tasarımı yöntemlerinin Amerika ve Japonya'da kalite geliştirmeye olan katkısını, Motorola firmasının kalite grubundan olan K. Bhotte ve A. Bhotte (2000), "World Class Quality" isimli kitaplarında incelemiş ve karşılaştırmalarını yapmışlardır. Şekil 5 'te görüldüğü üzere kalite kontrol yöntemleri arasında, Japonya'da kalite

ilerlemesine en büyük katkıyı 1970'ten sonra deney tasarımı yapmıştır. Amerika da ise 1980'ler sonrası ivme kazandığı görülmektedir.

**Şekil 5:** 1950 -1990 Yılları Arasında Kontrol Yöntemlerinin Kalite Düzeyine Olan Katkısı



Kaynak: Şirvancı, 1997: 13-14.

## 2.2. DENEY TASARIMI

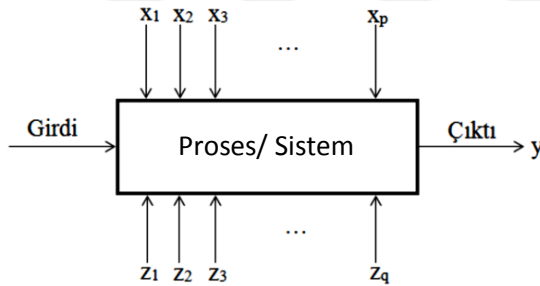
Kalite ve üretim alanında yapılan iyileştirmeler, ürün gerçekleştirme süreci için kullanıldığında önemli bir etkiye sahip olur. Özellikle, yeni ürünlerin tasarlandığı, mevcut ürün tasarımlarının iyileştirildiği ve üretim süreçlerinin optimize edildiği geliştirme çalışmalarının en erken aşamasında deneysel tasarım metodolojisinin benimsenmesi genel ürün başarısının anahtarıdır. Deneysel tasarım çalışmaları otomotiv, havacılık, elektronik, ilaç ve kimya gibi birçok endüstride uygulanabilir. Deneysel tasarım metodolojisinin istatistiksel olarak etkin kullanımı, üretimde daha kolay, daha yüksek güvenilirliğe sahip ve gelişmiş saha performansına sahip ürünlere yol açabilir. Deneysel tasarım, süreç geliştirme ve iyileştirme faaliyetlerini de büyük ölçüde geliştirebilir (Montgomery, 2009: 548-549).

Deneysel tasarımda en sık kullanılan temel kavramlar aşağıda açıklanmıştır (Gencer, 2007:21).

- **Performans (kalite) karakteristiği:** Çıktı, cevap veya kalite değişkeni olarak da tanımlanabilir. Süreçte iyileştirilmeye çalıştırılan değişkendir.
- **Faktör:** Kalite karakteristiği değerinde farklılık yaratan, bağımsız değişken olarak da tanımlanabilen kontrol edilebilir değişkenlerdir.
- **Seviye:** Çıktı değerinde farklılık yaratabilecek olan faktörlere deney esnasında uygulanacak değerlerdir.
- **Etki:** Seviyelerin değişmesi ile çıktı üzerinde oluşan değişikliktir.
- **Gürültü:** Çıktıyı etkileyen fakat faktör olarak kabul edilmemiş değişkenlerdir.
- **Hata:** Deney sonuçlarının gözlenmesi sırasında oluşan sapmalardır.

Deneyler, proseslerde veya sistemlerde belli bir amaca göre gerçekleştirilen bilimsel testlerdir. Deney tasarımı, bir proses veya sistemin girdi değişkenleri üzerinde yapılan değişikliklerin, çıktı değişkenleri üzerindeki etkisinin gözlenmesi ve analiz edilmesidir. Şekil 6 'daki proses şemasında kontrol edilebilen faktörler  $x_1, x_2, \dots, x_p$ , kontrol edilemeyen (gürültü) faktörler ise  $z_1, z_2, \dots, z_q$  ile gösterilmiştir.

**Şekil 6:** Bir Proses veya Sistemin Genel Gösterimi



Kaynak: Montgomery, 1991: 2.

Deney tasarımı, bir sürecin performansını iyileştirmek, süreci geliştirmek, süreçteki problemlere cevap bulmak veya yeni bir proses geliştirmek amacıyla kullanılabilir. Girdi değişkenleri üzerinde değişiklikler yapılarak, çıktı değişkenleri üzerindeki etkisi analiz edilir.

Birçok endüstride istatistiksel deney tasarımı etkin kullanıldığında, daha yüksek verim, azaltılmış değişkenlik, daha kısa geliştirme süreleri, daha iyi ürünler ve memnun müşteriler gibi sonuçlar elde edilebilir.

Deney tasarımı çalışmalarında deneyin amacı şunları içerebilir:

1. Çıktı değişkeni  $y$  üzerinde en çok hangi girdi değişkenlerinin etkili olduğunun belirlenmesi.
2.  $y$  'nin nominal değere yakın olması için etkili  $x$  değerlerini belirleme.
3.  $y$  'deki değişkenliğin küçük olması için etkili  $x$  değerlerini belirleme.
4. Kontrol edilemeyen faktörler  $z$  üzerindeki etkilerin en aza indirilmesi için etkili  $x$  değerlerini belirleme.

Bu nedenle, deneysel tasarım yöntemleri, süreç performansını iyileştirmek veya dış değişkenlik kaynaklarına karşı dayanıklı veya duyarsız bir süreç elde etmek için süreç geliştirmede veya süreç sorun gidermede kullanılabilir.

İstatistiksel süreç kontrol metotları ve deney tasarımı, süreçlerin iyileştirilmesi ve optimizasyonu için birbiriyle yakından ilişkili çok güçlü iki araçtır. Örneğin, bir süreç istatistiksel olarak kontrol altındaysa ancak kapasitesi yetersizse, süreç kapasitesini geliştirmek için değişkenliği azaltmak üzerine çalışmak gerekecektir. Deney tasarımı çalışmaları bunun için istatistiksel proses kontrol (SPC) metotlarından daha etkili bir yoldur. SPC, süreci izlediğimiz ve yararlı bir değişikliğe yol açacak bazı bilgileri beklediğimiz pasif bir istatistiksel yöntemdir. Eğer süreç kontrol altındaysa pasif gözlem yararlı bir etki yaratmayacaktır (Montgomery, 2009: 551).

Diğer yandan deneysel tasarım aktif bir istatistiksel yöntemdir. Süreç geliştirme amacıyla girdilerde değişiklikler yaparak, süreç veya sistem üzerinde birtakım testler gerçekleştirerek, çıktılarda buna karşılık gelen değişiklikler gözlemlenebilmektedir.

Deneysel tasarım yöntemleri, bir sürecin istatistiksel kontrol yapısının oluşturulmasında da çok faydalı olabilir. Örneğin, sürecin kontrol verilerinde tolerans dışına çıkıldığı ve sürecin birçok girdi değişkenine sahip olduğu varsayalım. Hangi girdi değişkeninin bu duruma sebep olduğu bilinmediği sürece, sürecin kontrol altına alınması zor hatta imkânsız olabilir. Sürecin çıktı değerlerini etkileyen değişkenlerini belirlemek için deneysel tasarım yöntemleri kullanılabilir. Deneysel tasarım, bir üretim sürecini geliştirmek için kritik bir öneme sahip olan mühendislik aracıdır. Ayrıca, yeni süreçlerin geliştirilmesinde kapsamlı bir uygulamaya sahiptir (Montgomery, 2009: 551).

Bu tekniklerin süreç geliştirmede erken uygulanması, aşağıda belirtilen önemli katkıları sağlayacaktır.

1. Verimlilik artışı
2. Değişkenliğin azalması ve proses kararlılığı

3. Geliştirme süresinin kısalması
4. Toplam maliyetlerin düşürülmesi

Deneysel tasarım yöntemleri, yeni ürünlerin geliştirildiği ve mevcut ürünlerin iyileştirildiği mühendislik tasarım faaliyetlerinde de önemli bir rol oynayabilir. Tasarlanan deneyler, altı sigma (DFSS) etkinlikleri için tasarım çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Montgomery, 2009: 551).

İstatistiksel deneysel tasarımı, mühendislik tasarım çalışmalarında aşağıda belirtilen amaçlar doğrultusunda kullanılabilir:

1. Temel tasarım konfigürasyonlarının değerlendirilmesi ve karşılaştırılması
2. Malzeme alternatiflerinin değerlendirilmesi
3. Performansı etkileyen temel ürün tasarım parametrelerinin belirlenmesi

Bu alanlarda deneysel tasarımın kullanılması, ürünün daha yüksek kalitede üretilmesi, gelişmiş saha performansı ve güvenilirliği, daha düşük ürün maliyeti ve daha kısa ürün geliştirme süresi ile sonuçlanabilir (Montgomery, 2009: 548-551).

### **2.3. DENEY TASARIMI TEMEL PRENSİPLERİ**

Deney tasarımı çalışmaları sonucunda elde edilen verilerin birbirinden bağımsız olması ve istatistiksel analizlerde kullanılabilmesi için yeterli sayıda olması gerekir. Bu şartların sağlanmasında yararlanılan prensipler vardır.

Ronald A. Fischer tarafından geliştirilen deney tasarımının önemli üç temel ilkesi: Rassallaştırma, Tekrarlama ve Bloklama ilkeleridir (Çelik, 1993: 117).

#### **2.3.1. Rassallaştırma**

Deney için kullanılacak ekipmanların, malzemelerin ve deney süreçlerinin rastgele belirlenmesi yöntemidir. Rassallık ilkesinde temel amaç, çalışılan değişkenler dışında sisteme etki eden diğer değişkenlerin etkisini en aza indirmektir. Deneylerin, rassallık prensibi dikkate alınarak gerçekleştirilmesi, elde edilen verilerin birbirinden bağımsız olmasını sağlayacaktır (Montgomery, 1991: 9; Çiçek, 2018).

#### **2.3.2. Tekrarlama**

Deney tasarımı çalışmalarında aynı deneyi birden fazla sayıda gerçekleştirmektir. Tekrarlama ilkesi deney hatasının tespiti için kullanılır. Hatanın

kaynağı, deneme içerisine dahil edilmeyen aynı zamanda kontrol edilemeyen etkenlerdir. Tekrarlamanın önemli iki özelliği vardır. İlk olarak tasarımcıya deneysel hataların giderilmesi fırsatını verir. İkincisi ise, eğer örnek kümenin ortalaması, deneyde herhangi bir değişkenin etkisini bulmak için kullanılıyorsa, tekrarlama deneyi yapan araştırmacının bu etkiyi doğru bir şekilde elde etmesini sağlamaktadır (Demir, 2004; Montgomery, 1991: 8).

Deneydeki tekrarlama sayısının belirlenmesi önemli bir adımdır. Tekrarlama sayısının az olması istatistiksel olarak kararlı sonuçlar almayı engelleyebilir. Tekrarlama sayısının fazla olması ise hem maliyetleri arttırır hem de iş gücü ve zaman kaybına neden olur. En uygun tekrarlama sayısını bulmak deney sonuçlarının geçerliliğini arttırmak için gereklidir. (Tague, 2005:558).

### **2.3.3. Bloklama**

Deneyin kesinliğini arttırmak için, deneylerde etkili olabilecek ilgisiz faktörlerden kaynaklanacak değişkenliği azaltmak ya da ortadan kaldırmak için bloklama ilkesi kullanılır. Bloklama ilkesi, benzer deneysel birimlerin gruplara bölünmesidir. Bu şekilde yapılmış olan deneylerin sonuçlarındaki değişkenlik, her bir blok içindeki faktör ve seviyelerinin etkilerinin farklılığını ortaya koymaktadır. Kontrol edilemeyen diğer değişkenlerin etkisi en aza indirgenmektedir (Montgomery, 1991:9; Aksalan, 2009: 14-15).

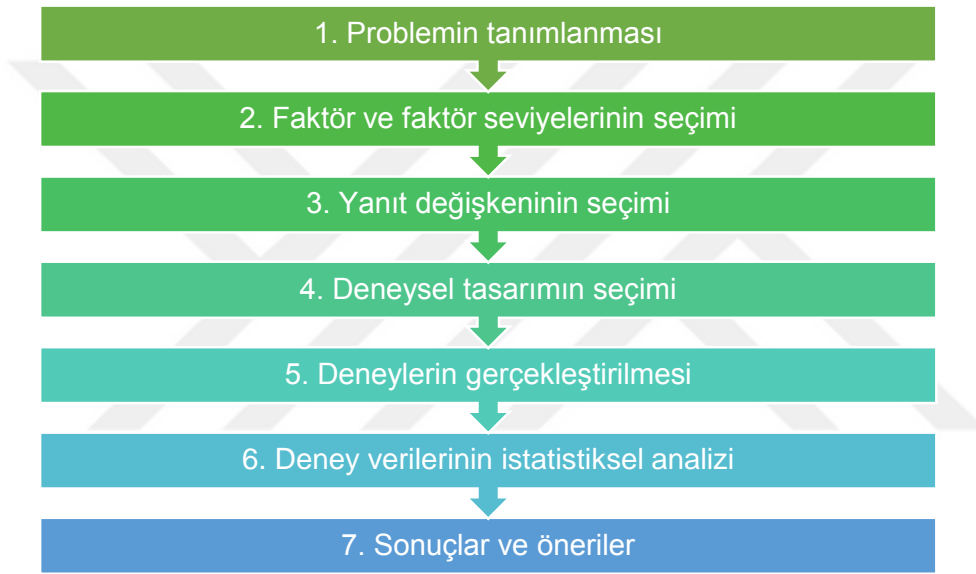
Bloklamada her bir bloktaki faktör ve seviyeler için rassallaştırma ilkesi kullanılır. Bloklama ilkesi uygulandıktan sonra bloklar arasında ortaya çıkan farklılıklar varsa bu farklılıkların tespit edilip ortadan kaldırılması gerekir. Farklılar giderildikten sonra deney hassasiyeti arttırılmış olur. Aynı özelliklere sahip olan bloklar fakt rve seviyeler arasında karşılaştırma yapmamızı sağlar. Deney tasarımında kaba bir kural olarak, bloklama yapılamadığı durumlarda daha fazla rassallaştırma ile deney hassasiyeti sağlanmaya çalışılır. (şanyılmaz, 2006:7).

## 2.4. DENEY TASARIMI ADIMLARI

Deneysel tasarım çalışmaları, kılavuz niteliğindeki Şekil 7 'de belirtilen yedi adımın izlenmesi ile gerçekleştirilir.

Deneysel tasarımı yaklaşımını kullanmak için öncesinde deneye ait bilgilerin net bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Deneysel tasarımın amacı, hangi faktörler ile çalışılacağı, deneysel tasarım metodu seçimi, deneysel tasarımın yapılışı, verilerin nasıl toplanacağı ve analiz edileceğine ilişkin konularda bilgi sahibi olunmalıdır.

**Şekil 7:** Deneysel Tasarım Adımları



### 2.4.1. Problemin Tanımlanması

Problemin açık ve genel kabul görmüş bir ifadesini oluşturmak deneysel tasarımının ilk adımınıdır. Deneysel tasarımın amaçları hakkında fikirler geliştirilmelidir. Genellikle ilgili taraflardan girdi istemek önemlidir. Örneğin, mühendislik, kalite, imalat, pazarlama, yönetim ve müşteri gibi taraflardan yardım alınabilir. Sorunun tespitinde pareto veya balık kılıcı gibi problem çözme teknikleri kullanılabilir. Sorunun açık bir ifadesi ve deneysel tasarımın hedefleri, sürecin daha iyi anlaşılmasına ve sorunun nihai çözümüne önemli ölçüde katkı sağlar. (Şirvancı, 1997: 110; Montgomery, 2009: 554).

#### **2.4.2. Faktör ve Faktör Seviyelerinin Belirlenmesi**

Problem tanımlandıktan sonra yapılması gereken ilk adım tasarıma konu olan sürecin sonucunu etkileyecek faktör ve faktör seviyelerinin tanımlanması olacaktır.

Deneyci, deneyde değiştirilecek faktörleri, bu faktörlerin değiştirileceği aralıkları ve denemelerin gerçekleştirileceği belirli seviyeleri seçmelidir. Bunu yapmak için süreç bilgisi gereklidir. Bu süreç bilgisi genellikle pratik deneyim ve teorik anlayışın bir birleşimidir. Bu konuda yetkin kişiler ve araştırmacının bilgi birikimi göz önünde bulundurularak uygun değerler belirlenir. Amaç faktör taraması veya süreç karakterizasyonu olduğunda, genellikle faktör seviyelerinin sayısını düşük tutmak önerilir. (Şanyılmaz, 2006: 45; Montgomery, 2009: 555).

#### **2.4.3. Yanıt Değişkeninin Seçimi**

Yanıt değişkeni (kalite karakteristiği), sürecin veya ürünün kalitesini belirleyen özelliştir. Yanıt değişkeni seçilirken, bu değişkenin çalışılan süreç hakkında gerçekten yararlı bilgiler sağladığından emin olunmalıdır. Çoğu zaman, ölçülen özelliğin ortalaması veya standart sapması (veya her ikisi) yanıt değişkeni olacaktır. Birden fazla yanıt değişkeni olabilir. Yanıt değişkeni iki ya da daha fazla olacak şekilde seçilmesi durumunda, analizler birbirinden ayrı olarak incelenir ve çalışma sonucunda optimum çözüme gidilir. Ölçüm yapılan cihazların, ölçüm yeteneği (veya ölçüm hatası) konusu da önemli bir faktördür. Cihazın ölçüm yeteneği zayıf ise etkileri büyük olan faktörler izlenebilir veya tekrar deneyleri yapmak gerekebilir (Öztop, 2007:36; Montgomery, 2009: 555).

#### **2.4.4. Deneysel Tasarımın Seçilmesi**

İlk üç adımın doğru yapılması durumunda bu adımı tamamlamak daha kolay olacaktır. Deneysel tasarımın seçimi maliyet, deneylerin yapılış sırası ve örneklem büyüklüğü gibi etkenler göz önüne alınarak gerçekleştirilmelidir. Deney sayısı düşük olsun diye yetersiz sayıda deney içeren tasarımlar tercih etmek istatistiksel değerlendirmeler açısından yeterli olmayabilir. Deneysel denemeler için uygun çalışma sırasının seçilmesi, tekrarlama, bloklama veya rassallık kısıtlamalarının olup olmadığına dikkat edilmesi gerekir.

Tasarımı seçerken, deneysel hedefleri ön planda tutmak önemlidir. Herhangi bir mühendislik deneyinde, bazı faktör seviyelerinin yanıtları farklı değerlerle sonuçlanabilmektedir. Önemli olan bu farklılığa, hangi faktörün neden olduğunu bulmak ve yanıt değişikliğinin büyüklüğünü tahmin edebilmektir.

#### **2.4.5. Deneylerin Gerçekleştirilmesi**

Deneyler gerçekleştirilirken, her şeyin plana göre yapıldığından emin olmak için süreci dikkatle izlemek çok önemlidir. Bu aşamada deneysel prosedürdeki hatalar genellikle deneysel geçerliliği yok eder ve deneyin tekrarlanmasını gerektirebilir.

Başarı için önceden planlama çok önemlidir. Mümkün olduğunca kontrol edilemeyen değişkenleri ortadan kaldırma yoluna gidilmeli, tüm deneyler için aynı ortam koşulları tercih edilmelidir.

#### **2.4.6. Deney Verilerinin İstatistiksel Analizi**

Verileri analiz etmek için istatistiksel yöntemler kullanılmaktadır. Veri analizine yardımcı birçok yazılım paketi mevcuttur ve basit grafik yöntemler de veri yorumlamada önemli bir rol oynar. Deney doğru tasarlanmışsa ve tasarıma uygun olarak yapılmışsa, veri analizi için yapılacak olan istatistiksel çalışma karmaşık olmayacaktır.

Verilerin analizinde sıralama metodu, gözlem metodu, sütun etkileri metodu, grafiksel metot ve varyans analizi metodu kullanılabilir.

#### **2.4.7. Sonuç ve Öneriler**

Son adım, deneysel verilerin istatistiksel analiz sonuçlarının değerlendirildiği adımdır. Grafiksel yorumlama, özellikle bu aşamada sonuçların başkalarına sunulmasında yararlı bir yöntemdir.

Veriler analiz edildikten sonra, sonuçlar hakkında özet bir çıkarım yapılmalı ve bir eylem planı önermelidir. Yorumlar neticesinde yapılan eylem planında doğrulama deneyi yapılmasına karar verilmesinin yanı sıra deney tasarımının uygun olup olmadığına da karar verilir. Gerekirse deney tasarımı yeniden yapılarak yeni tasarıma göre deneyler tekrarlanır.

Deneyden elde edilen sonuçları doğrulamak için takip çalışmaları ve doğrulama testleri yapılmalıdır. (Montgomery, 2009: 555-556).

## **2.5. KARIŞIM DENEY TASARIMI**

Karışım tasarımı, bileşen oranlarının seçilen tasarım yöntemine göre belirlenmesi ve numunelerin buna göre üretilmesi ile elde edilecek veri setinin analizi ve ürün özelliklerini tahmin edecek, tahmin modellerinin geliştirilmesine olanak verir. Tahmin modellerinin geçerlilik testleri yapılarak doğru tahminler yapabilme yeteneği teyit edildikten sonra, üretilen numuneler dışındaki bileşen oranları için ürün özelliklerinin tahminleri yapılarak en iyi özellikleri sağlayacak bileşen oranları belirlenebilmektedir. Böylece istenen özelliklere sahip en uygun ürünün elde edilmesi mümkün olmaktadır.

Karışımlar, birden fazla maddenin bir araya gelmesiyle elde edilmektedir. Karışım içerisindeki bileşenler, kullanım yerine ve istenen özellikleri elde etme amacına göre tercih edilmektedir. Ürün özellikleri karışım miktarına değil, karışımda bulunan bileşenlerin kullanım oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Bu sebeple ürün özellikleri, karışımlarda belirlemiş olduğumuz bileşen oranlarının bir fonksiyonudur.

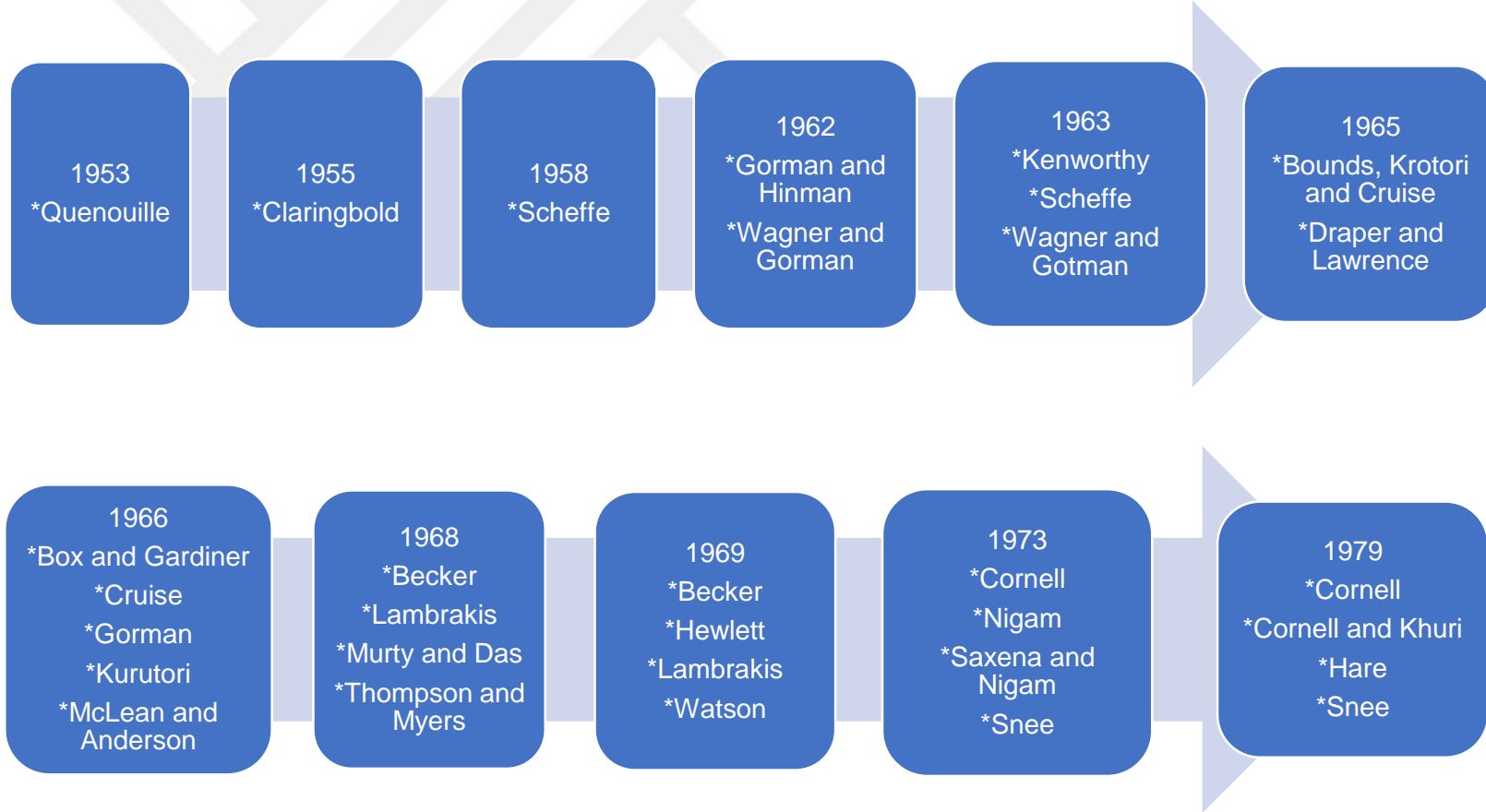
Karışımlardan meydana gelen ürünlere araç lastikleri, çimento, asfalt, boyalar örnek olarak verilebilir. Karışım tasarımları oluşturulurken bileşen türü, miktarı, kalitesi ve ekonomik şartların uygunluğu ön plana çıkmaktadır. Tasarlanan karışımın üretimi sonucu elde edilen veriler, istenen ürün özelliklerini tahmin edebilmek için istatistiksel modellerin oluşturulmasında kullanılır. Bu modeller yardımıyla, istenen özelliklere sahip ürünleri elde etmek için en uygun bileşen oranları seçilir. Tecrübe veya deneme yanılmaya dayalı yöntemler yerine bilimsel yaklaşımı temel alan istatistiksel modellerin oluşturulması, hedeflenen ürüne daha kısa sürede ve düşük maliyetler ile ulaşmamızı sağlayacaktır (Kaya, 2016: 17).

### 2.5.1. Karışım Deney Tasarımı Tarihçe

İstatistik literatüründe yer alan makaleler ile karışım deneyleri üzerine yapılan istatistiksel araştırmaların geçmişi çok uzun yıllara dayanmamaktadır. 1953 yılında Quenouille'in kitabında görülen karışımlar hakkındaki tartışma, 1955'te Claringbold tarafından farelere ortak hormon dozları uygulamak için tasarlanmış deney ve 1958'de H. Scheffe tarafından yazılan öncü makale bu konuda yayınlanan istisna çalışmalardan birkaçıdır. İstatistiksel literatüre, karışım deney tasarımı üzerine çalışmalar yaparak katkıda bulunan öncü makale yazarları, Şekil 8 'de kronolojik olarak sıralanmıştır. Liste, 1953-1979 döneminde istatistik dergilerinde, istatistik ders kitaplarında ve ayrıca akademik teknik raporlar, endüstriyel bültenler ve silahlı hizmetler raporları gibi ilgili süreli yayınlarda yer alan makalelerin yazarlarını içermektedir (Cornell, 1981: 12-14).

Tablo 3 'te ise karışım deney tasarımı ile ilgili literatürdeki metodolojik gelişmeler hakkında bilgi verilmiştir.

Şekil 8: Karışım Deney Tasarımı Üzerine İstatistiksel Literatürün Kronolojik Sıralaması



Kaynak: Cornell, 1981: 13.

**Tablo 3:** Karışım Deney Tasarımı Üzerine Yapılan Çalışmalar

Yazar	Yıl	Yapılan çalışmalar
Quenouille	1953	Karışımlar hakkındaki tartışma yapıldığı gözlenmiştir.
Claringbold, P. J.	1955	Üç bileşenli simpleks tasarımını ve buna karşılık gelen uygun model ve verilerin analizini sunan ilk makaleyi yazmıştır.
Scheffe, H.	1958	Makalesinde karışım deney tasarımı ve analizi alanlarında ilgi uyandırmaya yönelik diğer tüm makalelerden daha fazlasını yaptığı kabul edilmektedir.
Gorman, J. W. And J. E. Hinman	1962	Simpleks kafes tasarımları ve Scheffe polinomlarının kullanımı hakkında çalışmıştır.
Scheffe, H.	1963	Simpleks kafes {q, m} (simplex-lattice) tasarımına alternatif tasarım geliştirmiştir. Proses değişkenleri ve karışım bileşenlerinden oluşan deneyler için tasarım ve modelleri inceleyen ilk makaleyi yazmıştır
Draper, N. R. And W. E. Lawrence	1965	Tek yönlü bölgelerde yanıt tahmininin hata değerini minimuma indirerek varyansı ve aynı zamanda uygulanan modeldeki yanlılığı da minimuma indirmeyi öneren ilk makaleyi yazmıştır.
Kurotori, I. S.	1966	İlk makalesinde orijinal simpleks uzayında bulunan bileşenler ile çalışmıştır. Bu makalede, bileşen değerleri alt limitler ile sınırlandırıldığı için tasarım problemi basitleştirmiştir.
McLean. R. A. And V. L. Anderson	1966	İlk makalesinde bileşen oranlarının bir kısmında veya tamamında alt ve üst sınırların yerleşimi hakkında köşe koordinatların oluşumu için algoritma önermiştir.
Thompson, W.O. and R. H. Myers	1968	Simpleks faktör uzayında polinom modeller için dönebilir tepki yüzeyi tasarımlarını kullanma koşullarını ele alan ilk makaledir.
Becker, N. G.	1969	Regresyon problemlerinde tahmin değişkenleri oranlarıyla ilgili çalışmıştır. Oranlar ile çalışırken yaygın olarak kullanılan regresyon ve tepki yüzeyi tekniklerine uyarlamaları tartışan ilk makaleyi yazmıştır.
Cornell, J. A.	1973	Karışım tasarımları ve modelleri hakkında neredeyse yayınlanmış tüm istatistiksel makalelerin eksiksiz bir incelemesini oluşturduğu kitabı "Experiments with mixtures" ismiyle yayınlanmıştır.
Snee, R. D.	1973	Karışım verilerinin analizi için teknikler geliştirmiştir. Birkaç uygun model formlarının yanı sıra karışım verilerini analiz etmenin yolları üzerine tartışma oluşturmuştur.

Kaynak: Cornell, 1981: 13

## 2.5.2. Karışım Deney Tasarımı Türleri

Karışım tasarımı, faktörlerin bir karışımın bileşenleri olduğu ve oranlar değiştikçe buna bağlı olarak tepkinin değiştiği, yani tepkinin oranların değişiminden etkilendiği özel bir yanıt yüzeyi modeli (RSM) tipi olarak tanımlanır. Her bir faktör seviyesinin, diğer faktörlerin seviyelerinden bağımsız olduğu durumlarda yanıt yüzeyi tasarımları kullanılmaktadır.

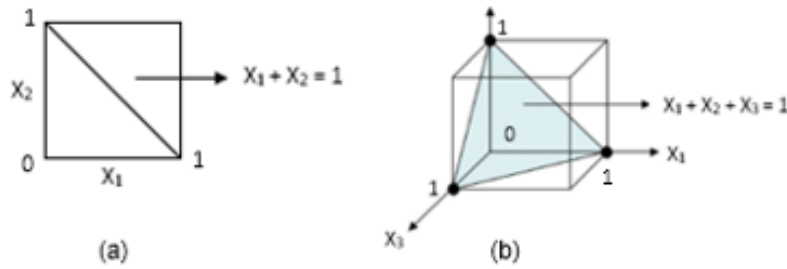
Karışım deneylerinde faktör, bir karışımın bileşenleri veya içindekilerle ilgilidir ve sonuç olarak seviyeleri bağımsız değildir (Cornell 2002; Khuri 1996).

Karışımın seçili bileşenlerinin oranları toplamı 1'e eşittir. Bir q bileşen karışımı Denklem 1' de gösterilmiştir. Denklemden belirtilen  $x_i$ , karışımındaki i 'inci bileşenin oranını temsil eder. q bileşenleri, düzenli (q-1) boyutlu bir simpleks oluşturur.

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad \text{Denklem 1}$$

Örneğin,  $x_1, x_2, \dots, x_q$  bir karışımın q bileşenlerinin oranlarını gösteriyorsa, bu kısıtlamalar Şekil 9 'da q=2 ve q=3 bileşenleri için grafiksel olarak gösterilmiştir. İki ve üç adet bileşen bulunan bir karışım için karışım uzayı, koordinatlar üzerinde gösterilmektedir. Görüldüğü üzere karışım uzayı tek ve iki boyutlu olmaktadır.

**Şekil 9:** İki Bileşenli (a) ve Üç Bileşenli (b) Karışımlar için Kısıtlı Faktör Uzayı



Kaynak: Montgomery, 1991: 553.

İki bileşen için, tasarımın faktör uzayı, her bir bileşen 0 ve 1 aralığında sınırlandırılmış olarak  $x_1 + x_2 = 1$  doğru parçası üzerinde bulunur ve iki bileşenin tüm değerlerini içerir. Üç bileşenli karışım alanı, saf karışımları olan formülasyonlara karşılık gelen köşelere sahip bir üçgendir.

Uygun karışım tasarımının seçimi sırasında bazı noktaların dikkate alınması gerekir. Çalışılacak faktörlerin ve etkileşimlerin sayısı, tasarımın karmaşıklığı, tasarımın

istatistiksel geçerliliği, etkinliği ve uygulama kolaylığı, tasarımıyla ilişkili maliyet ve zaman kısıtlamaları gibi konular değerlendirilmelidir.

Bundan sonraki alt bölümlerde en sık kullanılan karışım tasarım türleri anlatılmaktadır. En yaygın kullanılan üç karışım tasarımı Scheffé (1958, 1963) tarafından geliştirilmiştir. Bunlar, Simpleks kafes tasarımı, merkezlenmiş simpleks kafes tasarımı ve aksenal tasarımlardır (Sinha ve diğerleri, 2014: 3). Bunların dışında özel tasarımlardan da bahsedilecektir.

Simpleks tasarımları, tüm bileşenler için düşük ve yüksek değerler arasındaki farkın aynı olmasını gerektirir. Bileşenler bu gereksinimi karşılamıyorsa, bunun yerine daha uygun bir özel tasarım kullanılmalıdır. Simpleks tasarımları, varsayılan olarak otomatik bir artırma içerir. Simpleks gereksinimleri karşılandığında kafes tasarımları önerilir. Bu tasarım, formülasyon alanının iyi bir şekilde kapsanmasını sağlar ve düşük sayıda çalışma için mükemmel hassasiyet sağlar. Merkezlenmiş simpleks tasarımları, kafes tasarımlarından daha fazla alan doldurur, ancak daha yüksek dereceli modelleri karşılama yeteneği yoktur.

Özel (optimal) tasarımlar, eşit olmayan bileşen aralıkları, çok bileşenli kısıtlamalar, engelleme, özel modeller ve belirli güçlendirmelerle çalışır. Çalıştırma ayarları, seçilen model için en iyi tahminleri sağlamak üzere algoritmik olarak seçilir (Design Expert, StatEase 2021).

### 2.5.2.1. Simpleks Kafes Tasarımı

Simpleks kafes tasarımları, karışım bileşenlerinin yanıt değişkeni üzerindeki etkilerini incelemek için kullanılır. En yaygın olarak kullanılan karışım tasarım türlerinden biri, aşağıdaki gibi tanımlanan simpleks kafes tasarımıdır:

$q$  bileşenleri için bir  $A \{q, m\}$  simpleks kafes tasarımı, aşağıda Denklem 2'de belirtilen koordinat ayarlarıyla tanımlanan noktalardan oluşur. Her bileşen tarafından varsayılan oranlar, 0'dan 1'e eşit aralıklı olarak  $m+1$  değerlerini alır. Denklemdeki oranların, tüm olası kombinasyonları için Denklem 2 kullanılır.

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, \frac{m-1}{m}, 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \text{Denklem 2}$$

Örnek olarak Denklem 3, koordinat ayarlarının  $q=3$  ve  $m=2$  olması durumunda tanımlanan noktaları göstermektedir.

$$x_i = 0, \frac{1}{2}, 1 \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{Denklem 3}$$

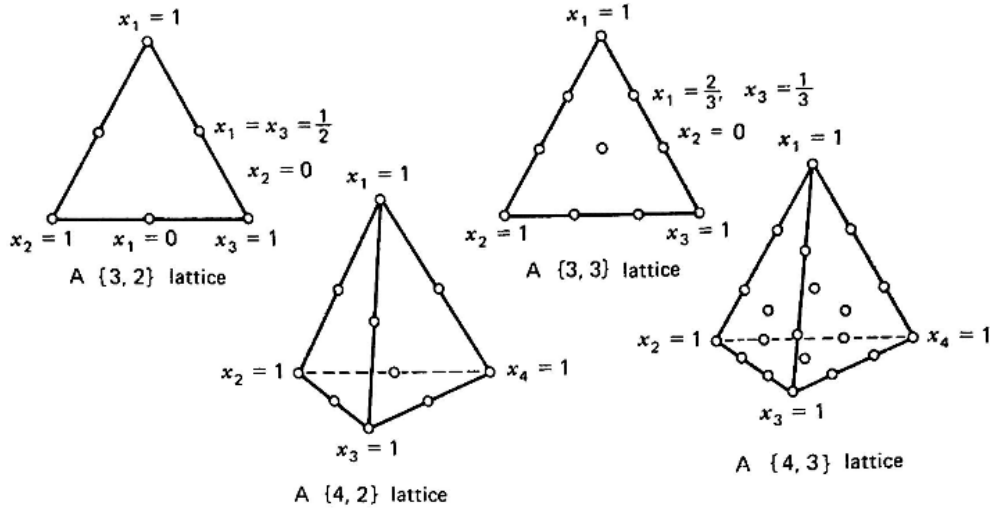
Simpleks kafes tasarımında altı tip kordinat dağılımı oluşur.

$$(x_1, x_2, x_3) = (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad \text{Denklem 4}$$

Denklem 4 deki tasarım Şekil 10 'da A {3,2} olarak gösterilmiştir. Tasarımdaki üç nokta (1,0,0), (0,1,0) ve (0,0,1) saf karışımlara aittir, diğer noktalar ise üçgenin üç kenarının orta noktalarında bulunan iki bileşenli karışımlardır.

Şekil 10 'da q bileşenli, çeşitli "{q,m}" simpleks kafes tasarımları gösterilmektedir. Bunlar A {3, 2}, {3, 3}, {4, 2} ve {4, 3} simpleks kafes tasarımlarıdır.

**Şekil 10:** Üç ve Dört Bileşenli Simpleks Kafes Karışım Tasarımları.



Kaynak: Montgomery, 1991: 554.

Genel olarak, bir "{q,m}" simpleks kafes tasarımındaki nokta sayısı Denklem 5 de gösterilmiştir (Mongomery, 1991: 553-555, Myers ve Montgomery, 2002).

$$N = \frac{(q+m-1)!}{m!(q-1)!} \quad \text{Denklem 5}$$

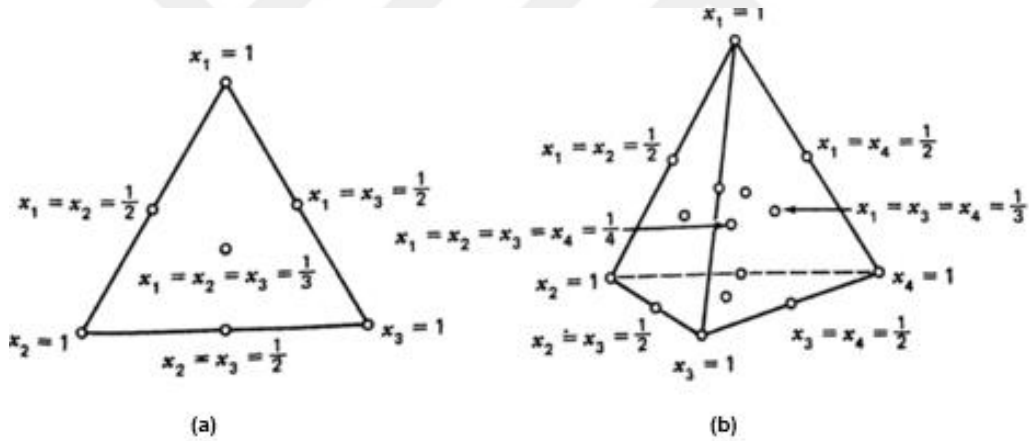
### 2.5.2.2. Merkezlenmiş Simpleks Kafes Tasarımı

Simpleks kafes tasarımına alternatif olan bir diğer tasarım çeşidi merkezlenmiş simpleks kafes tasarımıdır.

Tüm bileşenler aynı aralığa (0 ile 1 arasında) sahip olduğunda ve tasarım alanı üzerinde herhangi bir kısıtlama olmadığında, merkezlenmiş simpleks kafes karışım tasarımı uygulanabilir. Tüm bileşenlerin eşit miktarlarda olduğu bir merkez nokta çalışmasını her zaman içermektedir.

Bir  $q$  bileşenli simpleks merkez tasarımında  $2^q - 1$  adet nokta vardır.  $q$  nun permütasyonları  $(1, 0, 0, \dots, 0)$ ,  $\binom{q}{2}$  permütasyonları  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \dots, 0)$ ,  $\binom{q}{3}$  permütasyonları  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0, \dots, 0)$ , ve genel ağırlık merkezi  $(\frac{1}{q}, \frac{1}{q}, \dots, \frac{1}{q})$  olarak gösterilir. Şekil 11 bazı simpleks merkez tasarımlarını göstermektedir.

Şekil 11: Üç Bileşenli (A) ve Dört Bileşenli (B) Merkezlenmiş Simpleks Karışım Tasarımları.



Kaynak: Montgomery, 1991: 555.

Karışım modelleri,  $\sum x_i = 1$  kısıtlaması nedeniyle yanıt yüzeyi çalışmasında olağan polinomlardan farklıdır. Yaygın olarak kullanılan karışım modellerinin standart biçimleri; lineer (doğrusal) denklem, ikinci dereceden denklem, üçüncü dereceden denklem veya üçüncü dereceden özel denklemlerdir. (Montgomery, 1991: 553-555, Myers ve Montgomery, 2002).

### 2.5.2.3. Eksenel Tasarımlar

Hem simpleks kafes hem de merkezlenmiş simpleks tasarımlar, sınır noktaları yani merkez noktası hariç  $(1/q, 1/q, \dots, 1/q)$  köşeler, kenarlar ve yüzeyler üzerindeki noktaları içermektedir. Öte yandan,  $x_i = 0, x_j = 1/(q - 1), \forall j (\neq i)$  ve  $x_i = 1, x_j = 0, \forall j (\neq i)$  iç noktaları eksenle birleştiren tasarımlar eksenel tasarımlar olarak adlandırılır. Böylece eksen tasarımları  $[(1+(q-1)\varphi)/q, (1-\varphi)/q, \dots, (1-\varphi)/q]$  ve permütasyonları olan  $-1/(q-1) < \varphi < 1$  eşitliğidir. Bu tasarımlar esasen 'iç nokta' tasarımlarıdır.

Örneğin,  $q = 4$  ve  $\varphi = 0.20$  olarak  $[(0.4, 0.2, 0.2, 0.2); (0.2, 0.4, 0.2, 0.2); (0.2, 0.2, 0.4, 0.2); (0.2, 0.2, 0.2, 0.4)]$ .

$q = 4$  için,  $-0.33 < \varphi < 1.00$  gibi bir  $\varphi$  aralığımız olduğunda ve  $\varphi$  için belirtilen aralıkta birkaç seçenekten genel anlamda bir eksenel tasarım oluşturulacaktır (Sinha ve diğerleri, 2014: 4-5).

### 2.5.2.4. Optimal (Özel) Tasarımlar

Optimal (özel) tasarımlar, süreç, standart bir tasarım tarafından karşılanamadığı durumlarda kullanılır. Optimal (özel) tasarımlar, eşit olmayan bileşen aralıkları, çok bileşenli kısıtlamalar, engelleme, özel modeller ve belirli güçlendirmelerle çalışır. Çalıştırma ayarları, seçilen model için en iyi tahminleri sağlamak üzere algoritmik olarak seçilir. Aşağıda durumlarda özel tasarımlara ihtiyaç duyulmaktadır.

- Tüm karışım bileşenlerinin yüksek ve düşük değerleri arasındaki fark aynı olmadığında,
- Aynı tasarımda, karışım ve proses değişkenliği olduğunda,
- Aynı tasarımda iki bağımsız karışım varlığında,
- Faktör limitlerinde ek kısıtlamalar bulunduğunda ve bu durumların kombinasyonları oluştuğunda özel tasarımlar tercih edilir.

Optimal tasarımlardaki deney sayısı, modeldeki terimlerin sayısına, blokların sayısına ve ek modellerin sayısına, uyum eksikliğine, tekrarlar ve yapı sırasında talep edilen merkez noktalarına bağlıdır. Optimal tasarımlar, model için tasarlanana uyma yeteneğine sahip sözde rasgele bir dizi model noktasıyla başlar. İlk seçim, genellikle noktaların bir alt kümesini daha iyi seçimlerle değiştirerek geliştirilebilir. Design Expert 12 yazılımı, hangi değiştirmelerin daha iyi olduğuna karar vermek için beş kriterden birini ve bunların nasıl değiştirileceğine karar vermek için en fazla iki değiştirme

yöntemini kullanır. Optimal tasarımlar beş uyumsuzluk ve beş tekrar adımları ile güçlendirilir.

Uyumsuzluk testinden elde edilen önemli bir sonuç, gerçek tepki yüzeyini tahmin etmek için daha yüksek dereceli bir modelin gerekli olabileceğinin bir göstergesidir. Uyumsuzluk testi olmadan, modelin verilerle uyumlu olup olmadığının göstergesi olmayabilir.

I-optimal algoritma, faktör uzayı boyunca tahmin varyansının integralini en aza indiren işlemleri seçer. Faktör ayarlarını optimize etmek ve tahmin edilen modelde daha fazla hassasiyet gerektiren yanıt yüzeyi tasarımları oluşturmak hedeflendiğinde I-optimal tasarım önerilir.

D-optimal algoritması, varyans- kovaryans matrisinin determinantını en aza indiren işlemleri seçer. Bu, katsayılar için ortak güven hacmini en aza indirme etkisine sahiptir. Süreç için önemli faktörleri bulma amacıyla oluşturulan faktöriyel tasarımlar için D-optimal kriterleri önerilir. Genellikle, kesirli faktöriyel deneyler oluşturmak için yaygın olarak kullanılır.

A-optimal bir tasarım, varyans-kovaryans matrisinin izini en aza indirir. Bu tasarım, polinom model katsayılarının ortalama tahmin varyansını en aza indirme etkisine sahiptir. A-optimal kriterleri pek tavsiye edilmez, ancak araştırma amaçlı kullanılabilir (Design Expert, StatEase 2021).

## 2.6. KARIŞIM MODELLERİ

$x = (x_1, x_2, \dots, x_q)$  q adet karıştırma bileşenlerinin oranlarının vektörünü gösterebilir ve  $\eta(x)$  buna karşılık gelen ortalama yanıt değişkeni olsun.

$$X = \{x = (x_1, \dots, x_q) : x_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, q; \sum_{i=1}^q x_i = 1\} \quad \text{Denklem 6}$$

Faktör uzayı, Scheffé (1958) tarafından verilen, ortalama yanıt fonksiyonunu temsil etmek için aşağıdaki modelleri farklı derecelerde kanonik formlarda sunan bir simplekstir.

Lineer (Doğrusal) birinci dereceden model:

$$\eta(x) = \sum_i \beta_i x_i \quad \text{Denklem 7}$$

İkinci dereceden model:

$$\eta(x) = \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad \text{Denklem 8}$$

Özel üçüncü dereceden (özel kübik) model:

$$\eta(x) = \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad \text{Denklem 9}$$

Üçüncü dereceden (kübik) model:

$$\eta(x) = \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) \quad \text{Denklem 10}$$

Yukarıda karışım modellerinin farklı versiyonlarındaki model parametrelerinin gösterimi için genel semboller kullanılmıştır.

Örneğin, Denklem 8 ikinci dereceden (quadratic) kübik bir modele dönüştürülebilir, böylece daha fazla parametre [ilginç parametrik ilişkilerle] ve daha fazla tasarım noktası ortaya çıkabilir. Parametrelerin yorumlanması daha karmaşık olabilir.

Bilinen regresyon modellerinden farklı olarak  $\beta_0$  sabit terimi tüm karışım modellerinden çıkarılmıştır, aksi takdirde  $\beta$ -parametreleri hesaplanamazdı.

Literatürde tanıtılan başka karışım modelleri de bulunmaktadır. Modelleri ayırt etmek için yukarıdaki modeller 'standart karışım modelleri' olarak tanımlanabilir. Literatürde tanıtılan ve incelenen başka bazı 'standart dışı' karışım modelleri de vardır. Burada sadece iki modelin simetrik versiyonundan bahsedecektir: Becker (1968) birinci derece homojen modeli ve Draper–St. John (1977) modelleri.

Becker modeli:

$$\eta(x) = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_q x_q + \beta_{12} \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} + \dots + \beta_{q-1q} \frac{x_{q-1} x_q}{x_{q-1} + x_q} \quad \text{Denklem 11}$$

$$0 \leq x_i \leq 1, \forall i; x_i + x_j > 0, \forall i > j.$$

Becker Denklem 11 'in genel bir temsilini aşağıda verildiği gibi sunmuştur:

$$\eta(x) = \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} \frac{x_i x_j}{x_i + x_j} + \dots + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} \frac{x_i x_j x_k}{(x_i + x_j + x_k)^2} + \dots$$

Denklem 12

$$0 \leq x_i \leq 1, \forall i; \quad x_i + x_j > 0, \forall i < j.$$

Yukarıda belirtilen denklemlerin yanı sıra, Becker tarafından önerilen birinci dereceden iki adet homojen modeli daha vardır. Bunlar Denklem 13 ve Denklem 14 olarak gösterilmektedir:

$$\eta(x) = \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} \min(x_i, x_j) + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} \min(x_i, x_j, x_k) + \dots$$

Denklem 13

$$0 < x_i < 1, \forall i.$$

$$\eta(x) = \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} (x_i x_j)^{1/2} + \dots + \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} (x_i x_j x_k)^{1/3} + \dots$$

Denklem 14

$$0 < x_i < 1, \forall i.$$

Draper-St. John modeli ise :

$$\eta(x) = \beta_1 x_1 + \dots + \beta_q x_q + \frac{\alpha_1}{x_1} + \dots + \frac{\alpha_q}{x_q}, \quad 0 < x_i < 1, \forall i.$$

Denklem 15

(Sinha ve diğerleri, 2014: 2-3).

## 2.7. OPTIMUM FORMULASYON BELİRLEMeye YÖNELİK KARIŞIM DENEY TASARIMI UYGULAMALARI

Karışım deney tasarımı üzerine yapılan literatür araştırmasında kauçuk dışında farklı karışımlara uygulanan reçetelere rastlanmıştır. Bu çalışmalarda, kullanılan karışım kimyasalları ve karışım deney tasarımı metodu incelenmiştir.

Bir önceki bölümde karışım modellerine ait teorik bilgilerden söz edilmiştir. Karışım deney tasarımına ait uygulamalar hakkında literatürde çok fazla çalışma olmasına rağmen kauçuk hamur reçeteleri için yaygın olarak uygulanmadığı tespit edilmiştir. Ancak aşağıda farklı alanlardaki malzeme karışımları ile yapılan karışım deney tasarımı çalışmalarından ve çalışma amaçlarından bahsedilmiştir.

Varanda ve Portugal (2017) karışım deney tasarımını kullanarak bitüm formülasyonlarının optimizasyonu için çalışma yapmışlardır. Bitüm karışımı, asfalt kalıntısı, vakum kalıntısı ve baz yağların rafine edilmesinden elde edilen üç aromatik ekstrakt (yan ürünler) kullanılarak hazırlanmıştır. Cevap değişkeni olarak penetrasyon değeri ve yumuşama noktası değerine bakılmıştır. Penetrasyon değeri için ikinci dereceden bir model ve yumuşama noktası için doğrusal bir model olan Scheffé polinom modelleri tercih edilmiştir. Her iki model de ANOVA kullanılarak doğrulama yapılmıştır. Genel olarak, özellikle karışımlar çok sayıda bileşen içeriyorsa, karışım tasarımının bitüm formülasyonu için başarılı ve gerekli bir araç olduğu gösterilmiştir.

Spanemberg, Korzenowski ve Sellitto (2019) sert şekerlemenin raf ömrünü ve kritik nem içeriğini maksimize eden şeker formülasyonunu belirlemek ve tepki değişkenleri arasındaki ilişkiyi incelemek üzere çalışma yapmıştır. Karışım tasarımı deneylerinde kullanılacak bileşen oranlarını belirlemek için D-optimal tasarım ile çalışılmıştır. Endüstriyel ölçekte denemeler yaparak raf ömrü ve kritik nem içeriği için oluşturulan modellerdeki şeker oranlarını karşılaştırarak optimum formülasyonu geliştirilmiştir. Bu çalışmayı, şekerleme endüstrisinde kullanılacak hızlandırılmış raf ömrü testleri yoluyla kritik nem içeriğini tahmin etmek için pratik ve düşük maliyetli bir yöntem göstermek amacıyla yapmışlardır. Bununla birlikte önerilen modellerin evrensel olarak uygulanabilir olmadığını, sonuçların örneğin imalat süreci, paketleme ve depolama koşulları gibi diğer parametrelerde değişiklik gösterebileceğini vurgulamışlardır.

Delarami ve Moghaddam (2020) çimento, asfalt emülsiyonu, kum ve su içeren karışım bileşenlerinin, Çimento Emülsifiye Asfalt (CA) harçlarının (tip I ve II) mekanik ve reolojik özellikleri üzerindeki etkisini karışım tasarımı faktörlerini kullanarak

araştırmıştır. Bu inceleme için taze ve sertleştirilmiş numuneler üzerinde basınç dayanımı, esneklik katsayısı, ayrışma, akışkanlık, yayılma çapı ve süresi (tip II harca özgü) testleri yapılmıştır. Karışım tasarımı faktörlerinin etkisini ve bunların etkileşimlerini reolojik ve mekanik gereksinimlerin karşılandığı alanda inceleyerek deneyleri tasarlamak ve sonuçları analiz etmek için D-Optimal algoritması kullanılmıştır. Tahmini istatistiksel modeller, harçların performansının doğru bir şekilde tahmin edilmesi ve karışım bileşenlerinin optimum kombinasyonlarını bulmak için kullanılmıştır. Deneylerden toplanan yanıtları birleştirmek için süper pozisyon ilkesi kullanılmış olup her iki harç türü için düşük, orta ve yüksek çimento içeriğine dayalı bir dizi optimum karışım tasarımı geliştirilmiştir.

Tufave Tafessa (2021) çalışmasında atık plastiklerin serbest hammaddeleri geri dönüştürülerek kum plastik kompozit tuğla (SPCB) üretimini ele almıştır. Daha yüksek basınç dayanımı için gerekli olan kum ve plastik ağırlık yüzdesinin mümkün olan en iyi karışım bileşen oranı optimum karışım tasarımı (DOE) kullanılarak belirlenmiştir. Design Expert 12 yazılımı ve D-optimal tasarımı kullanılarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Maksimum dayanımı sağlayacak kum ve plastik karışımlarının optimum yüzdesi belirlenmiş ve ikinci dereceden bir model oluşturulmuştur. Karışım deney tasarımı, kum plastik kompozitlerin daha iyi mekanik özelliklere sahip olması için alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir.

Yukarıda paylaşılan karışım deney tasarımı örneklerinden anlaşılacağı üzere karışım tasarımları malzeme geliştirme, ürün geliştirme, birden fazla tepki değişkenini analiz ederek optimum formülasyon geliştirme ve çok sayıda bileşen içeren karışımlarda formülasyon belirleme çalışmalarında başarıyla uygulanmıştır. Bu sebeple malzeme geliştirme ile fiziko mekanik gereksinimin iyileştirilmesi için kauçuk reçetesinde karışım deney tasarımı yöntemi ile çalışılmasına karar verilmiştir.

Karışım deney tasarımı alanında benzer kapsamda yapılan bazı çalışmalar Tablo 4 'te listelenmiştir.

**Tablo 4:** Karışım Deney Tasarımı Uygulamaları

Yazar	Yıl	Yapılan çalışmalar
Şehirlioğlu, A., Ozler, C.	2008	Tolerans belirleme problemlerinde RSM karışım tasarımlarının kullanılması üzerine yapılan bir çalışmadır.
Rezic, I.	2011	Design Expert yazılımı kullanılarak deterjan formülasyonu için yüzey aktif madde karışımlarının yüzey geriliminin tahmini
Balachandran, M. Devanathan, S.	2011	RSM tasarım metodu kullanılarak nanokil-nitril kauçuk kompozitlerin özelliklerinin optimize edilmesi
Maiti, M. Srivastava, V.	2013	Deneilerin tasarımı yoluyla yüksek cis-polibütadien kauçuk sentezinde süreç parametresi optimizasyonu
Coronado, M. Segadães, A.	2015	Atık içeren kil bazlı yapısal seramiklerin çevresel etkisini değerlendirmek için karışım deney tasarımının kullanılması
Şahin, Y. Demirtaş, E.	2015	Karışım tasarımları: Gıda endüstrisindeki güncel uygulamalar üzerine bir yayın taraması
Rezaifar, O. Hasanzadeh, M.	2016	Kauçuk parçaları ve metakaolinin hibrit karışımlarıyla yapılan beton: Tepki Yüzey Yöntemi ile Optimizasyon
Varanda, C. Portugal, I.	2017	Karışım tasarımı kullanılarak bitüm formülasyonlarının optimizasyonu
Wang, Q. Wong, C.	2018	DB213 in situ termosensitif jelin intranasal uygulama için Deneysel Tasarım (DoE) tabanlı geliştirme ve optimizasyonu
Spanenberg, F. Korzenowski, A.	2019	Şeker bileşiminin sert şekerlemenin raf ömrüne etkileri: Deneilerin D-optimal karışım tasarımı kullanılarak optimizasyon çalışması
Tufa, M. Tafesse, D.	2020	Kum-plastik kompozit çalışmasında en iyi basınç dayanımı elde etmek için optimal karışım tasarımı
Delarami, A. Moghaddam, A.	2021	Karışım tasarımı faktörlerinin, çimento emülsifiye edilmiş asfalt harçlarının özellikleri üzerindeki ana ve etkileşimli etkilerinin Karışım Tasarımı deneyi kullanılarak araştırılması

## **ÜÇÜNCÜ BÖLÜM**

### **KATLAR ARASI YAPIŞMA DEĞERİNİ ARTTIRMAYA YÖNELİK KARIŞIM DENEY TASARIMI UYGULAMASI**

#### **3.1. ARAŞTIRMANIN AMACI, ÖNEMİ VE KAPSAMI**

Deney tasarımı çalışmaları, girdilerde yapılan değişiklikler sonucu yanıt değişkenlerinde ulaşılması hedeflenen iyileştirmeleri kapsamaktadır. İyileştirme çalışmaları; proses parametreleri optimizasyonu, ürün kalite karakteristikleri veya maliyet gibi konuları geliştirmek amacıyla yapılabilir.

Bu çalışmada, Epiklorohidrin (ECO) kauçuk reçetesi referans alınarak, karışım deney tasarımı yöntemiyle ürün performansını arttırmaya yönelik, iyileştirme çalışmaları yapılması hedeflenmiştir. ECO kauçuklar; yakıt hortumu, yağ keçesi, o-ring ve kablo gibi ürünlerde tercih edilmektedir. Çalışmanın çerçevesi, ECO kauçuk hortumlarda ürün performansını etkileyen katlar arası yapışma dayanımının artırılması ile sınırlıdır.

Epiklorohidrin (ECO) kauçuk reçetesi üzerinde karışım deney tasarımı yöntemlerini kullanarak denemeler planlamayı ve deneme sonuçlarına göre katlar arası zayıf yapışma problemlerini çözebilecek en uygun reçete tasarımını tespit etme çalışmalarını kapsamaktadır.

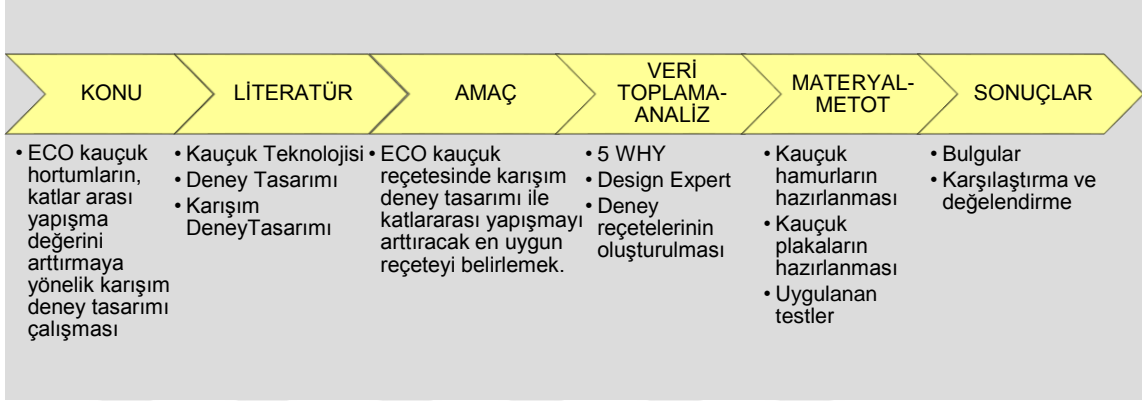
Deney tasarımı yöntemi ile reçeteler oluşturulması, kauçuk karışımların deney tasarımı çalışmalarına örnek teşkil ederken kimyasalların seçimi ve kullanılan yöntemler literatürde kimya mühendisliği bilimi alanına katkılar sağlayacaktır. Yüksek maliyetli ve yüksek teknolojiye sahip olan, polar yapıdaki ECO kauçuk malzemesi ile yapılan çalışmalar kapsamında minimum deney sayısı ile en yüksek katlar arası yapışma değerine sahip reçeteyi bulmak için tahmin modeli oluşturulmuştur.

#### **3.2. ARAŞTIRMANIN YÖNTEMİ**

Araştırma çalışmalarına ilk olarak konuyla ilgili literatür taramaları yapılarak başlanmıştır. Kauçuk teknolojisi, deney tasarımı ve karışım deney tasarımı

çalışmaları hakkında literatürdeki çalışmalar incelenmiştir. Araştırma yöntemleri akışında izlenen adımlar Şekil 12 'de özet olarak başlıklar halinde belirtilmiştir.

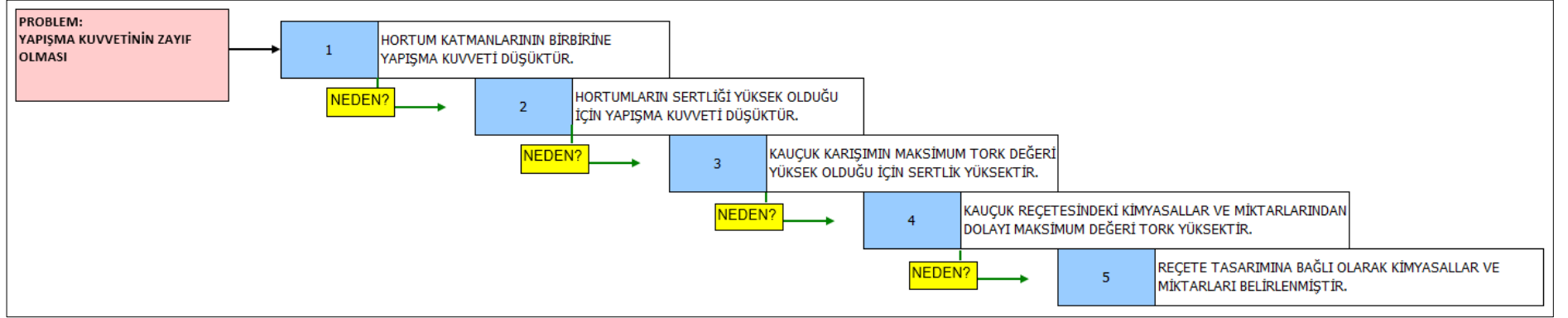
**Şekil 12:** Araştırma Yöntemi Akışı



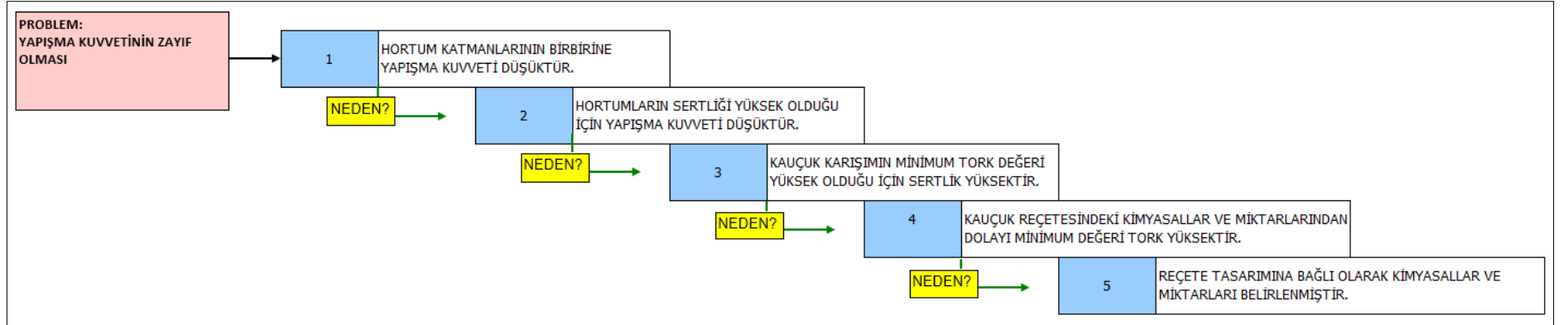
Bu çalışmanın amacı ECO kauçuk reçetesinde karışım deney tasarımı ile katlar arası yapışmayı arttıracak en uygun reçeteyi belirlemektir. Deneysel tasarımı çalışmaları için işletmede kullanılan mevcut ECO kauçuk reçetesi referans alınarak çalışmalara başlanmıştır.

Katlar arası zayıf yapışma probleminin kök nedenini bulmak için problem çözme tekniklerinden 5 NEDEN metodu kullanılmıştır. Şekil 13 ve Şekil 14 'te 5 NEDEN metodu yardımı ile problemin oluşmasına neden olan etkiler tespit edilmeye çalışılmıştır. 5 NEDEN metodunda belirlenen nedenler kullanılarak reçetedeki kimyasallar ile yapışmayı etkileyen parametreler arasında ilişki matrisi oluşturulmuştur. Tablo 5 'deki matriste yapışmayı etkileyen sertlik, minimum tork ve maksimum tork parametrelerinin reçetedeki kimyasallarla olan ilişkisi incelenmiştir. Yüksek oranda ilişkili, düşük oranda ilişkili ve ilişkisiz olma durumuna göre gruplama yapılmıştır.

Şekil 13: 5 Neden Analizi I



Şekil 14: 5 Neden Analizi II



**Tablo 5:** Reçete Kimyasalları ile Sertlik ve Tork İlişkisi

	REÇETE KİMYASALLARI									
	KARBON	YUMUŞATICI	PIŞİRİCİ	AKTİVATÖR	DOLGU	PROSES KOLAYLAŞTIRICI I (Yapışma arttırıcı)	PROSES KOLAYLAŞTIRICI II	PROSES KOLAYLAŞTIRICI III	ANTİOKSİDAN	GEÇİKTİRİCİ
Sertlik	H+	H+	X	X	H-	H+	H-	H-	X	X
Minimum Tork	H+	H+	X	X	H-	H+	H-	H-	X	X
Maksimum Tork	H+	H+	X	X	H-	H+	H-	H-	X	X

YÜKSEK ORANDA İLİŞKİLİ	H+
DÜŞÜK ORANDA İLİŞKİLİ	H-
ETKİSİZ	X

Tablo 5 'e göre yüksek oranda ilişkili olan 3 adet kimyasal tespit edilmiştir. Yeni reçete denemeleri, yüksek oranda ilişkili olan kimyasalların farklı oranlarda kullanılmasıyla oluşturulacaktır. Kimyasalların reçete içerisindeki alt ve üst limit aralıkları ise  $\pm 10\%$  olarak belirlenmiştir. Çalışılacak kimyasallar ve oranları, işletmede daha önce yapılan reçete çalışmaları doğrultusunda, işletmenin sektör bilgisi ve tecrübesiyle belirlenmiştir. Çıktıyı etkileyen faktör sayısını belirlemede kullanılan istatistiksel eleme tasarım çalışması yapılmamıştır. Eleme tasarımlarında çıktılara en çok etkisi olan faktörler belirlendikten sonra etkisi az olan ya da istatistiksel olarak anlamlı etkisi olmayan faktörler elenmektedir.

Bu araştırmada karışım deney tasarımı metodu ile deney setlerini belirleyebilmek için Design Expert 12 yazılımı kullanılmıştır. Design Expert yazılımı kullanılmadan önce referans reçete kimyasallarına ait ağırlıkların ve seçili kimyasalların alt-üst limit oranlarının bulunduğu Tablo 6 oluşturulmuştur. Tablo 6 'da sarı ile işaretli olan kimyasalların karışımdaki oranları, verilen alt ve üst limit değerleri arasında değişecektir.

**Tablo 6:** ECO Referans Reçeteden Seçilen Kimyasalların Alt-Üst Limit Oranları

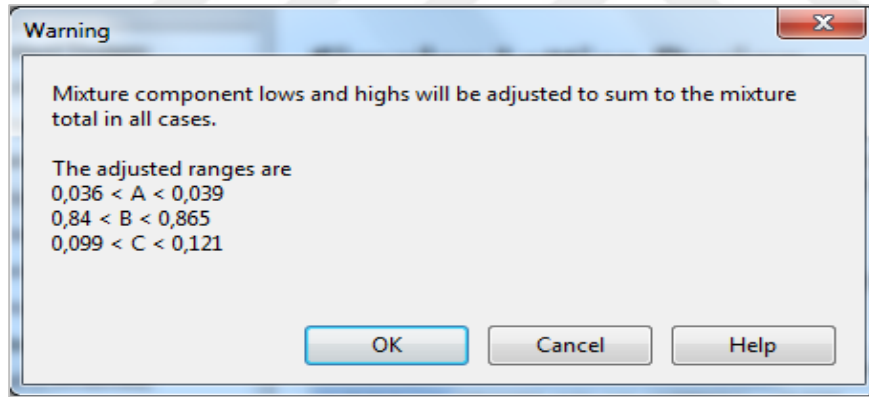
Reçete kimyasalları	Ağırlık (GR)	Nominal Oran (1)	Alt Limit Oranı (-10%)	Üst Limit Oranı (+10%)
Piştirici	21			
Aktivatör	45			
Proses kolaylaştırıcı I	45	0,036	0,032	0,039
Proses kolaylaştırıcı II	15			
Proses kolaylaştırıcı III	60			
Antioksidan	8			
Dolgu	56			
Geciktirici	16			
ECO Kauçuk I	750			
ECO Kauçuk II	750			
Karbon	1.070	0,854	0,768	0,939
Yumuşatıcı	138	0,110	0,099	0,121
KARIŞIM TOPLAMI	2.974			
SEÇİLEN KİMYASALLAR TOPLAMI	1.253	1	0,9	1,1

Karışım deney tasarımı çalışması için Design Expert 12 'de yer alan karışım tasarımı çeşitlerinden seçim yapılmıştır. Program tarafından simpleks kafes tasarımı, merkezlenmiş simpleks, eleme tasarımı ve optimal tasarım çeşitleri ile çalışma imkânı sunulmaktadır. Simpleks tasarımları bileşenlerin alt ve üst limit kısıtlarını desteklemediği için tercih edilememiştir. Eleme tasarımları ise 6 ile 50 bileşen değişkeni ile yapılacağı için üç bileşenle çalışma imkânı sunmamaktadır. Süreç, standart bir tasarım tarafından karşılanamadığı için özel tasarımların kullanımı tercih edilmiştir.

Design Expert 12 'de karışım deney tasarımı sekmesinden optimal tasarım seçilerek tasarıma başlanmıştır. Programa; proses kolaylaştırıcı I, karbon ve yumuşatıcı bileşenlerine ait alt ve üst limit değerleri girilmiştir. Belirlenen değerlerle ilerlediğimizde karbon değerleri için program tarafından yeni bir aralık önerilmiştir. Karbon karışım içerisinde en yüksek ağırlık oranına sahip olan bileşendir.

Şekil 15 'te gösterilen uyarıda yeni aralık incelendiğinde karbon miktarındaki alt ve üst limitler  $\pm 10\%$  yerine  $\pm 2\%$  olarak önerilmiştir.

**Şekil 15:** Program Sınır Aralığı Uyarısı



Önerilen aralığın onaylanmasıyla birlikte Şekil 16 yeni değerlere göre güncellenmiştir. Karşımdaki kimyasalların alt ve üst limit toplamları 0,90-1,10 değerleri arasında iken bu değişiklik ile 0,975-1,025 aralığına çekilerek değer aralığı daraltılmıştır.

**Şekil 16:** Optimal Tasarım Önerilen Değerler

### Optimal (Custom) Design

A flexible design structure to accommodate custom models, categoric factors, and irregular (constrained) regions. Runs are determined by a selection criterion chosen during the build.

Mixture components:  (2 to 24) Total:   Horizontal  
Units:   Vertical

	Name	Low	High
A [Mixture]	PROSES KOLAYLAŞTIRICI I	0,036	0,039
B [Mixture]	KARBON	0,84	0,865
C [Mixture]	YUMUŞATICI	0,099	0,121

Optimal tasarım çeşitlerinden I-optimal tasarım tercih edilmiştir. Faktör ayarlarını optimize etmek ve tahmin edilen modelde daha fazla hassasiyet gerektiren yanıt yüzey tasarımları oluşturmak hedeflendiğinde I-optimal tasarım kullanılmaktadır. Programda model olarak Scheffe nin modelleri önerilmektedir. Scheffe modellerinden üçüncü dereceden özel kübik modeli tercih edilmiştir. Tasarımda seçilen üç bileşenin birbirleriyle olan etkileşimini görmek amacıyla özel kübik modeli seçilerek tasarıma devam edilmiştir.

Toplam deney sayısı, Şekil 17 'de detaylı olarak gösterilmiştir. 6 adet deney, optimum tasarım modelinden gelmektedir. 10 adet deney ise 5 tekrar ve 5 uyumsuzluk testi olarak belirtilmiştir. Merkez noktasının seçilmesi ile de 1 deney oluşmakta ve toplamda 17 deney adımı ortaya çıkmaktadır.

Şekil 17: Optimal Tasarım Metotları ve Deney Sayısı Detayı

### Optimal (Custom) Design

Search:  Optimality:

Special Cubic  
Scheffe

Blocks:  (1 to 1000)

Runs

Required model points:

Additional model points:

Lack-of-fit points:

Replicate points:

Additional center points:

Total runs: 17

**Best** will try both **Point Exchange** and **Coordinate Exchange** searches of the design space. This could result in some unusual combinations of factors. If you require certain candidates or combinations of factors, switch to Point Exchange.

**I-optimal** designs (also called **IV** or **Integrated Variance**) provide lower average prediction variance across your region of experimentation. I-optimality is desirable for response surface methods (RSM) where prediction is important. The algorithm picks points that minimize the integral of the prediction variance across the design space.

Karışım deney tasarımı için kullanılan özel kübik modelinde bileşenler arası etkileşimler Şekil 18 'de gösterilmiştir. A, B, C, AB, AC, BC ve ABC olacak şekilde belirtilmiştir.

Şekil 18: Özel Kübik Modeli

Mixture Order:

<input checked="" type="checkbox"/>	The term will be included in the design model.
<input type="checkbox"/>	Indicates that the term is required to be in the model by the program.

A-PROSES KOLAYLAŞTIRICI I  
B-KARBON  
C-YUMUŞATICI  
AB  
AC  
BC  
ABC  
AB(A-B)  
AC(A-C)  
BC(B-C)  
A<sup>2</sup>BC  
AB<sup>2</sup>C  
ABC<sup>2</sup>  
AB(A-B)<sup>2</sup>  
AC(A-C)<sup>2</sup>  
BC(B-C)<sup>2</sup>

Karışım deney tasarım modeliyle ilgili tüm seçimler tamamlandıktan sonra "OK" butonuna basılarak deney adımları oluşturulmuştur. Program tarafından oluşturulan 17 deney adımı ve bu adımlara karşılık gelen kimyasalların oranları Tablo 7 'de gösterilmiştir. Tablodaki her bir adım için deneme reçeteleri oluşturulacaktır.

**Tablo 7:** Kimyasal Oranları

	UYGULAMA SIRA NO	Proses Kolaylaştırıcı I	Karbon	Yumuşatıcı
DENEME 1	3	0,039	0,859	0,102
DENEME 2	8	0,032	0,851	0,117
DENEME 3	15	0,037	0,864	0,099
DENEME 4	6	0,039	0,848	0,113
DENEME 5	13	0,039	0,855	0,106
DENEME 6	11	0,037	0,864	0,099
DENEME 7	2	0,032	0,867	0,101
DENEME 8	10	0,032	0,861	0,107
DENEME 9	17	0,032	0,867	0,101
DENEME 10	5	0,037	0,845	0,118
DENEME 11	9	0,036	0,855	0,110
DENEME 12	12	0,032	0,847	0,121
DENEME 13	1	0,038	0,841	0,121
DENEME 14	4	0,038	0,841	0,121
DENEME 15	16	0,035	0,853	0,112
DENEME 16	14	0,036	0,855	0,110
DENEME 17	7	0,035	0,853	0,112

17 Deney reçetesine ait programın verilerini incelediğimizde bazı adımların tekrar ettiğini gözlemleyebiliriz. Bu adımları incelediğimizde 3 ile 6, 7 ile 9, 11 ile 16, 13 ile 14 ve 15 ile 17 aynı deney reçetesine sahip olacaklardır. Deney çeşidi sayısına baktığımızda ise aslında 12 çeşit deney reçetesi ortaya çıkmıştır. Deneyler tabloda verilen uygulama sırasına göre gerçekleştirilmiştir.

Programdan alınan oranlar orijinal reçete içerisinde ağırlık cinsinden ifade edilerek, her bir adım için reçete oluşturulmuştur. Ortaya çıkan denemelere ait reçetelerden, referans reçete ve 1. Deneme adımına ait reçete Tablo 8 'de örnek olarak gösterilmiştir.

**Tablo 8:** Referans Reçete ve Deneme 1 Reçete Örneği

Reçete kimyasalları	Referans Reçete Ağırlık (GR)	Deney 1 Reçete Ağırlık (GR)
Piştirici	21	21
Aktivatör	45	45
Proses kolaylaştırıcı I	45	49
Proses kolaylaştırıcı II	15	15
Proses kolaylaştırıcı III	60	60
Antioksidan	8	8
Dolgu	56	56
Geciktirici	16	16
ECO Kauçuk I	750	750
ECO Kauçuk II	750	750
Karbon	1.070	1.077
Yumuşatıcı	138	127
KARIŞIM TOPLAMI	2.974	2.974

### 3.3. MATERYAL VE METOT

Çalışmaya ait bulgular, deneme hamurlarına uygulanan test sonuçlarının analiziyle elde edilecektir. Veri toplama süreci ve yöntemleri aşağıdaki adımlarda detaylı olarak belirtilmiştir.

#### 3.3.1. Kauçuk Hamurların Hazırlanması

Kauçuk reçetesinde Tablo 9 'da belirtilen kimyasallar kullanılmıştır.

**Tablo 9:** Reçete Kimyasalları

Reçete kimyasalları
Piştirici
Aktivatör
Proses kolaylaştırıcı I
Proses kolaylaştırıcı II
Proses kolaylaştırıcı III
Antioksidan
Dolgu
Geciktirici
ECO Kauçuk I
ECO Kauçuk II
Karbon
Yumuşatıcı

Design Expert 12 programından yola çıkarak hazırlanan 17 reçeteye ek olarak karşılaştırma yapmak amacıyla referans reçeteye de aynı testler uygulanmıştır. Toplamda 18 adet hamur reçetesine reometre, sertlik, yoğunluk ve katlar arası yapışma testleri uygulanmıştır.

Reçetelere ait kimyasallar, PLC destekli tartım sistemi ile otomatik olarak tartılmıştır. Reçeteler, Şekil 19 'daki laboratuvar banbury makinası kullanılarak Tablo 10 ve Tablo 11 'de belirtilen proses koşullarında hazırlanmıştır.

Kauçuk hamur üretiminin gerçekleştiği banbury makinası (karıştırıcı), PLC kontrollü olarak çalışmaktadır. Kauçuk formulasyonlarında karıştırma işlemi için kullanılan banburyler mekanik basınç uygulayarak kimyasalların bileşim halini almasını sağlar. Banburylerin homojen karışım için etkili olabilmesinde en önemli etkenlerden biri de sahip olduğu rotor tipidir.

Bu çalışmada kullanılan banbury, intermesh rotor tipine sahiptir. Deneme hamurları laboratuvar ölçeğinde 3lt kapasiteli banbury ile gerçekleştirilmiştir. İşletmede seri hamur üretiminde kullanılan banburyler ise 150 lt kapasiteye sahiptir.

Kauçuk hamurların üretimi esnasında PLC ekranından banbury proses parametreleri, karışım sıcaklığı, karıştırma süresi, makine rotor hızı ve ram basıncı takip edilmiştir. Tüm deneme reçeteleri aynı proses parametreleriyle üretilmiştir.

Deneme hamurları üretimi 2 kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Hamurların ilk olarak masterbatch dediğimiz piştirici eklenmemiş formülü üretilmiştir, sonrasında ise

minimum 8 saat bekleme süresine uyularak pişirici eklenmiştir ve 2. Kademe üretim gerçekleştirilmiştir.

1. Kademe hamur üretiminde banbury 40 C sıcaklığa geldikten sonra kauçuk, kimyasallar (pişirici ve yağ hariç) makinaya atılarak sıcaklık 70 C ye gelene kadar yaklaşık 150 sn. karıştırılmıştır. Daha sonra kapak açılarak yağ ilavesi yapılmıştır. Yağ ilave edildikten sonra 95 C ye kadar yaklaşık 120 sn karıştırılmaya devam edilmiştir. 95 C de aç-kapa yapılarak hava aldırılmıştır. Sıcaklık 115 C ye gelene kadar karıştırma işlemi devam etmiş ve 1. Kademe masterbatch hamur üretimi tamamlanmıştır. Min. 8 saatlik bekleme süresinin geçmesi için ertesi gün 2. Kademe üretime başlanmıştır. Banbury 40 C sıcaklığa kadar ısıtılıp, ardından masterbatch hamuru ve pişirici eklenerek karıştırma işlemine başlanmıştır. 70 C ye gelene kadar yaklaşık 120 saniye karıştırılıp sonrasında aç-kapa işlemi yapılarak hava aldırılmıştır. Daha sonra 90 C sıcaklığa gelene kadar yaklaşık 120 saniye daha karıştırılarak işlem tamamlanmıştır.

Üretilen deneme hamurları aynı kalınlıkta olacak şekilde milden geçirilmiştir. Şeritler halinde Şekil 20 'deki gibi dizilerek depolanmıştır. Kontrol edilemeyen faktörlerin en aza indirgenmesi için 1. gün tüm denemelerin masterbatch üretimleri ve 2. gün ise tüm denemelerin 2. Kademe üretimleri tamamlanmıştır.

**Şekil 19:** Laboratuvar Banbury, PLC



**Tablo 10:** Kademe Proses Koşulları

	<b>Sıcaklık (C)</b>	<b>Karışım süresi (sn)</b>	<b>Ram Basıncı (Bar)</b>	<b>Rotor Hızı (rpm)</b>
<b>1. Adım</b>	40	150	Tam açık	30-50
<b>2. Adım</b>	70	120	Tam açık	30-50
<b>3. Adım</b>	95	120	Tam açık	30-50
<b>4. Adım</b>	115	120	Tam açık	30-50

2. Kademe hamur üretimi ise Tablo 11 'deki proses koşullarına ve adımlara göre gerçekleşmiştir.

**Tablo 11:** 2. Kademe Proses Koşulları

	<b>Sıcaklık (C)</b>	<b>Karışım süresi (sn)</b>	<b>Ram Basıncı (Bar)</b>	<b>Rotor Hızı (rpm)</b>
<b>1. Adım</b>	40	120	Tam açık	30-50
<b>2. Adım</b>	70	120	Tam açık	30-50
<b>3. Adım</b>	90	120	Tam açık	30-50

Şekil 20 'de görüldüğü üzere yaklaşık 3 kg ağırlığında 17 adet deneme hamuru üretimi gerçekleşmiştir.

**Şekil 20:** Deneme Hamurları



### 3.3.2. Kauçuk Hamura Uygulanan Testler

17 adet deneme hamuru ve 1 adet referans reçete hamurundan örnekler alınarak laboratuvarında reometre, sertlik ve yoğunluk ölçüm testleri uygulanmıştır.

#### 3.3.2.1. Reometre Testi

Kauçuk hamurların reolojik özelliklerini belirlemek için reometre cihazı kullanılmaktadır. Reometre testi karışımın proses edilebilirliği ve karakteristiği hakkında bilgi vermektedir. Vulkanize olmamış (çapraz bağlanmamış) kauçuk hamurun kullanılması ile uygulanır.

Bu çalışmadaki reometre testleri, bilgisayar ile veri aktarımı sağlayan Şekil 21 'de gösterilen MDR 2000 Alpha test cihazında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reometre tipi ASTM D5289'da standartlaştırılmış hareketli kalıba sahiptir. Bu reometre tipinde rotor yoktur sadece alt kalıp salınım hareketi yapmaktadır. Bu özellik ısı transferi açısından avantaj sağlamaktadır (Bakiler, 2012:75-77).

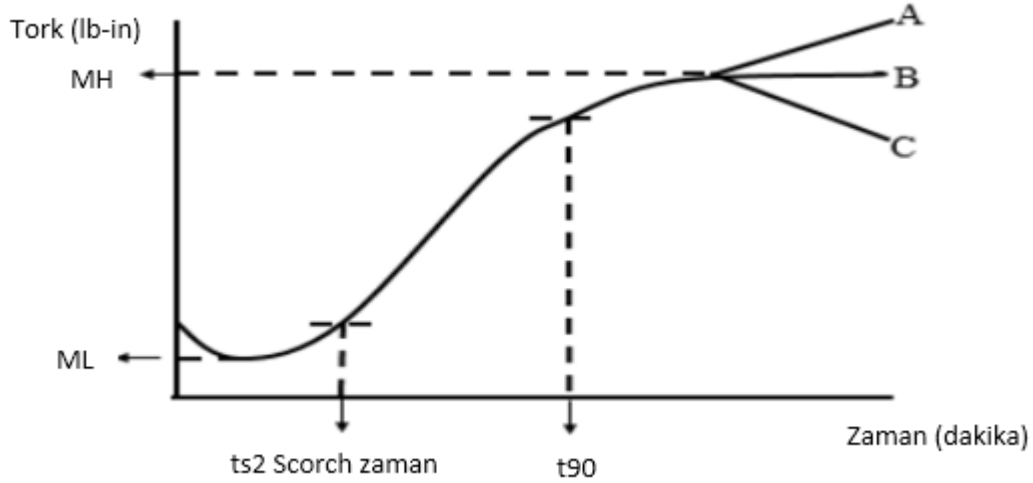
Her bir hamurdan  $6\pm 1$  gr olacak şekilde test numunesi alınır. Test numunesi,  $190^{\circ}\text{C}$  sıcaklığına dek ısıtılmış alt kalıp üzerine yerleştirilir. Test sırasında üst kalıp, alt kalıp üzerine gelerek aradaki boşluğu doldurur. Alt kalıp, belli bir frekansta (1,667 Hz) salınım yapar, test  $190^{\circ}\text{C}$  3 dakika koşullarında izotermal olarak gerçekleşir.

**Şekil 21:** Alpha MDR 2000 Rheometer



Reometre testi sonucunda ts2, ML, MH ve t90 verilerine ulaşılmaktadır. Reometre testi sonucu ulaşılan vulkanizasyon eğrisi Şekil 22 'deki gibidir.

**Şekil 22:** Rheometre Testi Sonucu Elde Edilen Vulkanizasyon Eğrisi



Kaynak: Tüken, T. ve Koç, A., 2019:51.

ML, test sıcaklığındaki minimum tork değeridir, birimi N-m veya lb-in (pounds-inch)'tir. ML, belirli bir süre içinde ölçülen vulkanizasyon sıcaklığındaki vulkanize olmamış test numunesinin, sertliğinin bir ölçüsüdür. Çapraz bağlar oluşmadığı halde sertlik hakkında fikir verir. ML değeri arttıkça sertliğin artması beklenir. ML değeri, malzemenin akış özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Düşük ML değerlerinde hamur hızlı ve kolay akış özellikleri gösterir.

MH, test sıcaklığındaki maksimum tork değeridir, birimi N-m veya lb-in (pounds-inch)'tir. MH, belirli bir süre içinde ölçülen vulkanizasyon sıcaklığındaki vulkanize olmuş test numunesinin, sertliğinin bir ölçüsüdür. Çapraz bağlar oluşmuştur ve malzeme tamamen elastik özellikler gösterir. Çapraz bağ sayısı arttıkça maksimum tork artar. Maksimum tork değeri malzeme sertliğiyle doğru orantılıdır. MH değeri arttıkça sertliğin artması beklenir.

ts2, tork değerini iki birimin üzerine çıkarmak için gereken süredir, birimi dakika veya saniyedir. Kavurma (scorch) zamanı olarak adlandırılan ts2 vulkanizasyonun henüz başladığını gösterir. Kuvvet veya torkta belirli küçük bir artışın meydana geldiği zamanın bir ölçüsüdür.

t90, kürlenmenin %90'ının tamamlandığı süredir, birimi dakika veya saniyedir. Vulkanizasyon sürelerinin belirlenmesinde kritik öneme sahiptir. Optimum

vulkanizasyon süresi değeri olarak kullanılır. Vulkanize karışımın fiziksel özelliklerini kazanması için yeterli bir süredir (ASTM D5289-95/ ISO6502, 2006).

### 3.3.2.2. Sertlik

Kauçuk parçaların sertliği DIN 53505 standardı dikkate alınarak ölçülmüştür. Sertlik değeri, kauçuk hamurun içerisindeki hammaddelerin uygun oranda karıştırılıp karıştırılmadığının tespit edilmesi ve kauçuk karışım kalitesi hakkında fikir verir. Sertlik, ShoreA veya microIRHD (hortumdan ölçümler için) birimi cinsinden ifade edilir. Kauçuk hamurun sertliğini ölçmek için laboratuvar presinde kalıp yardımı ile kauçuk numunesi basılır. Daha sonra bu numune üzerinden sertlik ölçümü yapılır. Hamurun sertlik değeri ölçüldüğü gibi vulkanize olmuş hortumun da sertlik değeri ölçülebilmektedir. Bu çalışmada deneme hamurlarının sertlik değerlerine bakılmıştır. Sertlik değeri, bilgisayar destekli çalışan Şekil 23 'teki Hildebrand otomatik sertlik test cihazı ile Shore A biriminde ölçülmüştür.

**Şekil 23:** Hildebrand Sertlik Test Cihazı



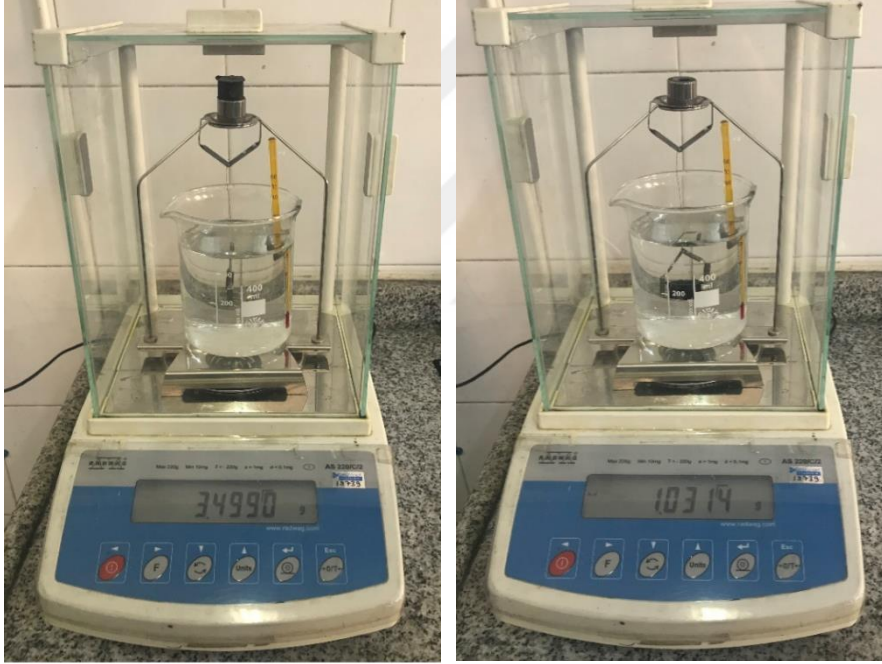
### 3.3.2.3 Yoğunluk

Yoğunluk ölçüm değeri, kauçuk hamurun dolgu miktarı ve kauçuk türü hakkında bilgi vermektedir. Yoğunluk Şekil 24 'te gösterilen hassas terazi yardımı ile ölçülür, birimi gr/cm<sup>3</sup> tür. Havada ve suda ağırlık alınır, daha sonra formülasyon ile yoğunluk değeri hesaplanır. Numune parça terazinin üzerine yerleştirilerek havadaki ağırlığı okunur (A1). Aynı parçanın ağırlığı suya daldırılmak vasıtasıyla okunur (A2).

$$\text{Yoğunluk } g/cm^3 (d) = \frac{A1}{A1-A2}$$

Denklem 16

Şekil 24: AS 220/C/2 Hassas Terazi ile Hava (A1) ve Suda Ağırlık Ölçümü (A2)

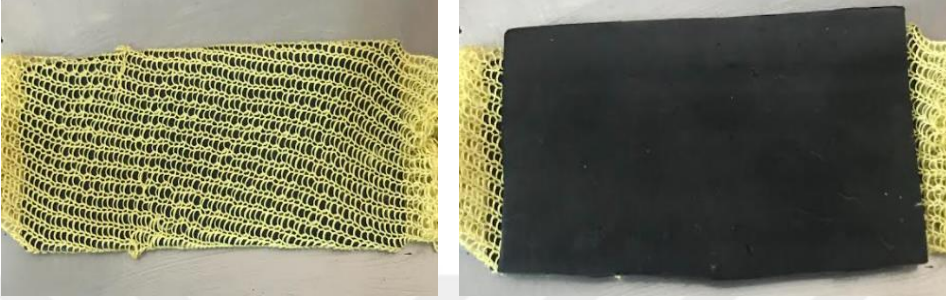


### 3.3.3. Kauçuk Plakaların Hazırlanması

Kauçuk deneme hamurları, açık milde şerit haline getirilerek inceltiştir. İnceltme sonrası plaka oluşturmak için her bir deneme hamurundan plakaya numune hazırlanmıştır. Plaka basımı için 100 gr ağırlığında 2 adet hamur ve hamurlar arasında kullanılmak üzere 1100 Dtex Aramid iplikten örülmüş örgü şerit kullanılmıştır. 6 mm kalınlığındaki kalıba Şekil 25 'te gösterilen plaka basımı için hazırlanan numuneler yerleştirilmiştir. Her bir plaka Şekil 26 'daki laboratuvar presinde 120 °C, 60 bar ve 480

saniye parametreleri kullanılarak basılmıştır. 17 adet deneme hamuru ve 1 adet mevcut formül ile toplamda 18 adet plaka basılmıştır. Preste basılan plakalar ECO post cure koşullarına uygun olacak şekilde 150 °C 2 saat etüvde bekletildikten sonra plakalar test uygulamasına hazır hale gelmiştir.

**Şekil 25:** Plaka Basımı Hazırlık Aşaması



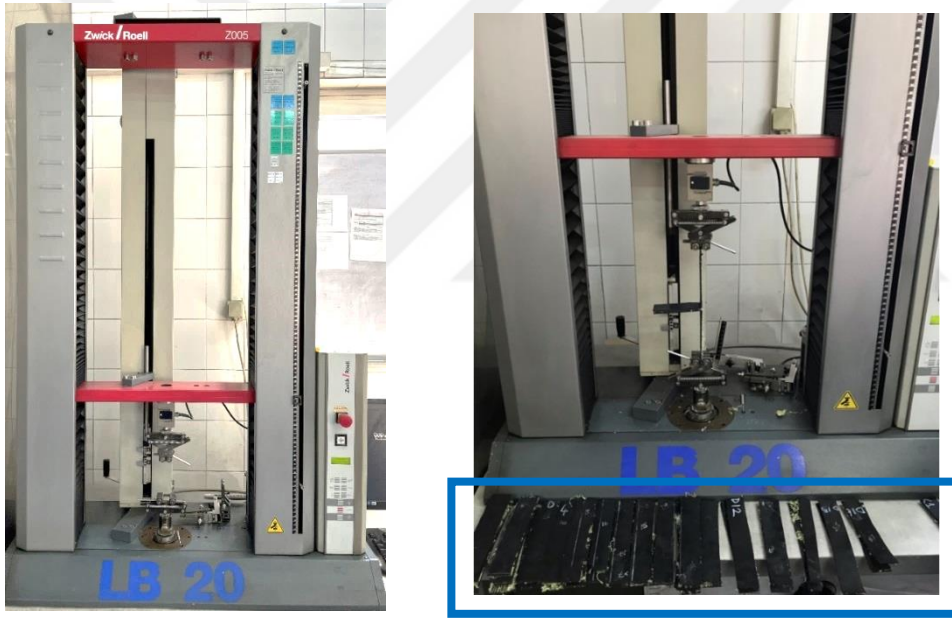
**Şekil 26:** Laboratuvar Presi



### 3.3.4. Plakalara Uygulanan Testler

Katlar arası yapışma testi için plakalardan  $25\pm 0,5$  mm genişliğinde, en az 150 mm uzunluğunda test parçaları hazırlanmalıdır. Bir test numunesi ayrılan iki katı içermelidir. Test parçası boyamsal yönde alınmalıdır. Örgü katlarının kalınlığı 6 mm'i geçmemelidir. Plakanın katları arası falçata yardımıyla 5 cm açılmalıdır. Test parçaları açılan uçlardan test makinasının çenelerine düzgün takılarak yerleştirilmelidir (Şekil 27). Bir üründen en az 3 test parçası test edilmelidir. Katlar arası yapışma değeri, bilgisayar destekli Şekil 27 Zwick/Roell BDO-FB005TN test makinası ile N/mm biriminde ölçülmüştür.

Şekil 27: Zwick/ Roell Test Makinası ve Test Uygulaması



### 3.4. VERİ ANALİZİ

Deneylerin uygulanmasıyla birlikte laboratuvar ölçekte üretilen hamurlardan numuneler oluşturulmuştur. ECO reçetesine ait numuneler, farklı oranlarda kullanılan proses kolaylaştırıcı I, karbon ve yumuşatıcı kimyasallarından oluşmaktadır.

Üretilen numunelerin ML, MH, ts2, t90, sertlik, yoğunluk ve katlar arası yapışma değeri üzerine araştırma yapılmıştır. Her bir test değerinin malzeme içerisindeki kimyasal oranları ile bağlantısı ve birbiri arasındaki ilişki detaylı olarak incelenmiştir.

Yapılan tüm testlerin sonucu hakkında değerlendirme yapılmış ve istatistiksel analiz yöntemiyle karışım tasarımında kullanılan kimyasallar ve yapışma değeri arasındaki ilişki için tahmin modeli geliştirilmiştir. Tasarlanan deneylerden elde edilen yapışma değeri verilerini analiz etmek için Design Expert 12 programı kullanılmıştır.

### 3.4.1. Katlar Arası Yapışma Testi (ECO Kauçuk – Para Aramid Takviye-ECO Kauçuk)

Deney setlerine karşılık gelen yapışma değeri test sonuçları Tablo 12 'de paylaşılmıştır. Yapışma testi, tüm deney adımları için üçer kez tekrarlanmıştır. Tüm yapışma değeri test sonuçları Tablo 13 'de verilmiştir. Analizlerde ortalama yapışma değeri dikkate alınmıştır.

**Tablo 12:** Deney Setlerine Karşılık Gelen Yapışma Değeri Test Sonuçları

	UYGULAMA SIRA NO	Proses Kolaylaştırıcı I	Karbon	Yumuşatıcı	Ort.Yapışma Kuvveti N/mm
DENEME 1	3	0,039	0,859	0,102	3,26
DENEME 2	8	0,032	0,851	0,117	5,16
DENEME 3	15	0,037	0,864	0,099	4,59
DENEME 4	6	0,039	0,848	0,113	6,45
DENEME 5	13	0,039	0,855	0,106	5,18
DENEME 6	11	0,037	0,864	0,099	4,94
DENEME 7	2	0,032	0,867	0,101	4,83
DENEME 8	10	0,032	0,861	0,107	5,76
DENEME 9	17	0,032	0,867	0,101	4,60
DENEME 10	5	0,037	0,845	0,118	5,11
DENEME 11	9	0,036	0,855	0,110	5,97
DENEME 12	12	0,032	0,847	0,121	5,73
DENEME 13	1	0,038	0,841	0,121	6,00
DENEME 14	4	0,038	0,841	0,121	5,51
DENEME 15	16	0,035	0,853	0,112	5,66
DENEME 16	14	0,036	0,855	0,110	4,94
DENEME 17	7	0,035	0,853	0,112	4,92
ECO REÇETE	18	0,036	0,854	0,110	3,77

**Tablo 13:** Yapışma Testi Sonuçları ve Ortalaması

DENEMELER	UYGULAMA SIRA NO	Yapışma Değeri-1 (N/ mm)	Yapışma Değeri-2 (N/ mm)	Yapışma Değeri-3 (N/ mm)	Ort. Yapışma Değeri (N/ mm)
DENEME 1	3	2,94	3,44	3,41	3,26
DENEME 2	8	5,74	4,85	4,9	5,16
DENEME 3	15	4,67	4,20	4,91	4,59
DENEME 4	6	6,71	6,05	6,58	6,45
DENEME 5	13	5,28	5,09	5,17	5,18
DENEME 6	11	4,69	5,14	4,98	4,94
DENEME 7	2	4,76	4,72	5,01	4,83
DENEME 8	10	6,07	5,56	5,65	5,76
DENEME 9	17	4,32	5,01	4,48	4,60
DENEME 10	5	4,48	5,67	5,18	5,11
DENEME 11	9	6,15	5,81	5,95	5,97
DENEME 12	12	5,98	5,76	5,46	5,73
DENEME 13	1	6,44	5,41	6,15	6,00
DENEME 14	4	5,97	4,85	5,71	5,51
DENEME 15	16	5,93	4,98	6,06	5,66
DENEME 16	14	4,42	5,81	4,59	4,94
DENEME 17	7	4,67	5,19	4,89	4,92
ECO REÇETE	18	3,83	3,44	4,05	3,77

Tablodaki yapışma değeri sonuçlarına bakılırsa, en düşük yapışma (3,26 N/mm) değerine sahip olan reçete, 1 No.lu denemeye aittir, hatta bu mevcut durumda kullanılan ECO reçetesinden düşük değere sahip olan tek reçetedir. En başarılı yapışma değeri ise 4 No.lu denemeye ait olan 6,45 N/ mm 'dir. Kendi içinde tekrar eden deney reçetelerinin ise 3 ile 6, 7 ile 9, 11 ile 16, 13 ile 14, 15 ile 17 olduğundan daha önce bahsedilmişti. Bu reçetelerin yapışma değerleri karşılaştırıldığında ise örneğin 7 ve 9 No.lu deneylerin yapışma değerleri arasında 0,23 N/ mm fark varken, 11 ve 16 No.lu deneylerin yapışma değerleri arasında 1,03 N/ mm fark vardır. Bu farklılıklar deneyler esnasında ortaya çıkan gürültü faktörlerinden kaynaklanabilmektedir. Buradaki gürültü faktörleri deneylerin hazırlanma ve uygulanma koşullarından kaynaklanabilir. Ayrıca, 12 bileşenden oluşan reçetelerde sadece 3 bileşen farklı oranlarda kullanılmış ve diğer bileşenler sabit kabul edilmiştir. Sabit kabul edilen 9 çeşit reçete bileşeninin de gürültü faktörlerinin oluşumuna neden olduğu söylenebilir.

Eleme tasarımı, en önemlilerini ortaya çıkarmak amacıyla çok sayıda faktörü araştırmak için deneysel prosedürün başlangıcında kullanılır. Optimizasyon, optimal yanıt profiline karşılık gelen bir faktör kombinasyonunu bulmak için; doğrulama testi ise, bir ürünün piyasaya sürülmesinden önce, spesifikasyonlar dahilinde kalmasını sağlamak için son bir test olarak kullanılır. Deney tasarımının amacı eleme (tarama) veya doğrulama (sağlamlık) testlerinin yapılması ise doğrusal bir modeli destekleyen tasarım uygun iken, amaç optimizasyon olduğunda literatürde ikinci dereceden veya özel kübik modelleri destekleyen tasarımlar önerilmektedir (Eriksson, Johansson ve Wikstrom, 1998:3). Bu çalışmada daha önce de belirtildiği gibi, yanıt değişkenini (çıkıyı) etkileyen faktör sayısı işletmede daha önce yapılan reçete çalışmaları doğrultusunda, işletmenin sektör bilgisi ve tecrübesiyle belirlenmiş olup, istatistiksel olarak bir eleme tasarım modeli çalışması yapılmamıştır. Çalışmanın amacı optimizasyon olduğundan, model seçimi aşamasında özel kübik denklem modeli belirlenmiş idi.

Design Expert 12 yazılımı, detaylı bir çalışmada hangi modelin seçileceğini belirleyebilmek için bazı faydalı istatistikler sağlamaktadır. Yazılım, istatistiksel olarak anlamlı verilerin olduğu modeli, tabloda “Önerilen” olarak belirtmiştir. Çalışmanın başlangıcında model seçimi sırasında tercih edilen özel kübik denklem modeli, Design Expert 12 yazılımı tarafından da önerilen modeller arasındadır.

Tablo 14, final modelini oluşturmada doğru bir başlangıç için gerekli olan, modelin istatistiksel anlamlılık düzeyi (p-değeri) ve yanıt değişkenindeki varyasyonun açıklanma yüzdesi ( $R^2$ ) gibi önemli istatistiksel bilgileri içermektedir. Bu istatistikler incelendiğinde, istatistiksel açıdan en anlamlı modelin p-değeri 0,0105 olan özel kübik denklem modeli olduğu görülmektedir. Bu değer Tablo 15’te verilen aralıklar çerçevesinde yorumlandığında yüksek düzeyde anlamlı olduğu söylenebilir. Düzeltilmiş  $R^2$  değerine göre, özel kübik denklem modeli ile yanıt değişkenindeki varyasyonun %59,13’ünün modelde yer alan değişkenlerin katkısıyla açıklanabildiği görülmektedir. Açıklama yüzdesine göre Kübik denklemin açıklama gücü (%67,95) daha yüksek olmasına rağmen, bu model istatistiksel olarak anlamlı bulunamamıştır (p-değeri=0,2153> 0,10).

**Tablo 14:** Model Seçiminde Kullanılan İstatistiksel Veriler

	Sıralı p-değeri	Uygunsuzluk p-değeri	Düzeltilmiş R <sup>2</sup>	Öngörülen R <sup>2</sup>	Sonuç
Doğrusal denklem	0,0365	0,2230	0,2877	0,0456	
Karesel denklem	0,5001	0,1845	0,2633	-0,2364	
<b>Özel kübik denklem</b>	<b>0,0105</b>	<b>0,5362</b>	<b>0,5913</b>	<b>-0,3703</b>	<b>Önerilen</b>
<b>Kübik denklem</b>	<b>0,2153</b>	<b>0,8788</b>	<b>0,6795</b>	<b>0,2557</b>	<b>Önerilen</b>

**Tablo 15:** P Değerinin Yorumlanması

p değeri	Yorum
p <0,001	Çok yüksek düzeyde istatistiksel anlamlılık
0,0001 ≤ p <0,01	Yüksek düzeyde istatistiksel anlamlılık
0,01 ≤ p <0,05	İstatistiksel anlamlılık
0,05 ≤ p <0,1	Anlamlılık eğilimi (sınırdan anlamlılık)
p >0,1	İstatistiksel olarak anlamlı farklılık saptanmamıştır.

Özel Kübik Modelin özellikleri ve performansına ilişkin program çıktıları Tablo 16 ve Tablo 17'de verilmiştir. Tablo 16'da gösterilen Varyans Analizi tablosu modele ait kareler toplamı, serbest derecesi (df), kareler ortalaması, F-değeri ve p-değeri gibi istatistikleri içermektedir. Varyans Analizi tablosunda yer alan ve istatistiksel analizde kullanılan terimlerin anlamları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Kareler toplamı, genel ortalama ile o satır kaynağı tarafından açıklanan varyasyon miktarı arasındaki farkların karelerinin toplamını vermektedir. Serbestlik derecesi ise kaynağın kareler toplamını hesaplamak için kullanılan tahmini parametre sayısıdır. Yanıt yüzeyi metodolojisinde, toplam serbestlik derecesi, satır satır sırayla eklenen model katsayılarının sayısına eşittir. Kareler toplamının serbestlik derecesi bölümü ise kareler ortalaması yani varyans hakkında bilgi vermektedir. F değeri, hata varyansı ile terim varyansının karşılaştırılmasını ifade etmektedir. P değeri, istatistiksel anlamlılık hakkında bilgi verir.

Varyans Analizi tablosu yukarıda bahsedilen istatistikler yardımıyla, modelin denkleminin genel olarak anlamlılığı ve yanıt değişkeni olan yapışma değerindeki değişkenliğin açıklanmasında deneyde incelenen bileşenlerin katkılarını göstermektedir. Tablo 16 'da ilk satırda (Model) yer alan F-Değeri 4,86 (p-değeri=0,0142 ile) modelin genel olarak istatistiksel anlamlılığı olduğunu ve modelde yer alan en az bir bileşen ile yapışma değerindeki değişkenliğin açıklanabildiğini

göstermektedir. Model satırında, yanıt değişkeninde varyasyonun ne kadarının model tarafından açıklandığı da Kareler Toplamı içindeki katkısı ile görülebilmektedir. Modeldeki uygunsuzluk için p değerinin (0,5362), 0,05'ten büyük olması, model uygunsuzluğunun önemsiz olduğu anlamına gelmektedir. İncelenen istatistikler doğrultusunda, geliştirilen modelin genel olarak uygun olduğu anlaşılmaktadır.

**Tablo 16:** Yapışma Değeri için Varyans Analizi Tablosu

	Kareler toplamı	df	Ort. Kare	F -değeri	p -değeri
Model	6,370	6	1,0600	4,86	0,0142
Doğrusal Karışım	3,220	2	1,6100	7,37	0,0108
AB	0,382	1	0,3820	1,75	0,2155
AC	0,451	1	0,4510	2,06	0,1815
BC	2,800	1	2,8000	12,82	0,0050
ABC	2,150	1	2,1500	9,85	0,0105
Artık değeri	2,180	10	0,2184	-	-
Uygunsuzluk	1,050	5	0,2091	0,92	0,5362
Saf hata	1,140	5	0,2278	-	-
Kor toplam	8,550	16	-	-	-

Tablo 17 Özel Kübik Modelinin Katsayılarının bireysel olarak anlamlılığını yani bileşenlerin yapışma değeri üzerindeki etkilerini gösteren katsayıları ve karşılık gelen standart hata değerleri bulunmaktadır. Bu tablodan elde edilecek en önemli bilgi, T-istatistiklerine göre her bir bileşenin Modele istatistiksel olarak anlamlı bir katkı yapip yapamadığıdır. T-istatistiği, tablodaki katsayı değerlerinin standart hata değerlerine oranlanması ile elde edilir. B, C, BC ve ABC katsayılarının sırasıyla t-değerleri 10,69, 8,51), -3,58 ve 3,14 şeklinde hesaplanmıştır. Bu değerler T-tablo değeri ( $t_{0,025; 16}=2,12$ ) ile karşılaştırıldığında bu katsayılarının anlamlı olduğu, diğer A, AB ve AC bileşenlerin katsayılarının anlamsız olduğu görülmüştür.

**Tablo 17:** Özel Kübik Modele ait Katsayılar Tablosu

Bileşen	Katsayı değeri	df	Standart hata
A-PROSES KOLAYLAŞTIRICI I	-97,00	1	66,600
B-KARBON	6,66	1	0,623
C-YUMUŞATICI	7,00	1	0,822
AB	95,93	1	72,540
AC	106,31	1	74,030
BC	-15,43	1	4,310
ABC	171,24	1	54,550

Üç değişkenli model için özel kübik denklemi Denklem 17 'de verilmiştir. Yapışma değeri yanıt değişkenine ait modelin katsayı değerleri kullanılarak çıkarılan tahmin denklemi ise Denklem 18'deki gibi olacaktır. Denklem 18 'de oluşturulan model laboratuvar ölçekli çalışmaları temsil eden bir modeldir. Nihai modeli yansıtmamaktadır fakat sonuç modeli için temel oluşturmaktadır.

$$y = \beta_1 * x_1 + \beta_2 * x_2 + \beta_3 * x_3 + \beta_{12} * x_1 * x_2 + \beta_{13} * x_1 * x_3 + \beta_{23} * x_2 * x_3 + \beta_{123} * x_1 * x_2 * x_3$$

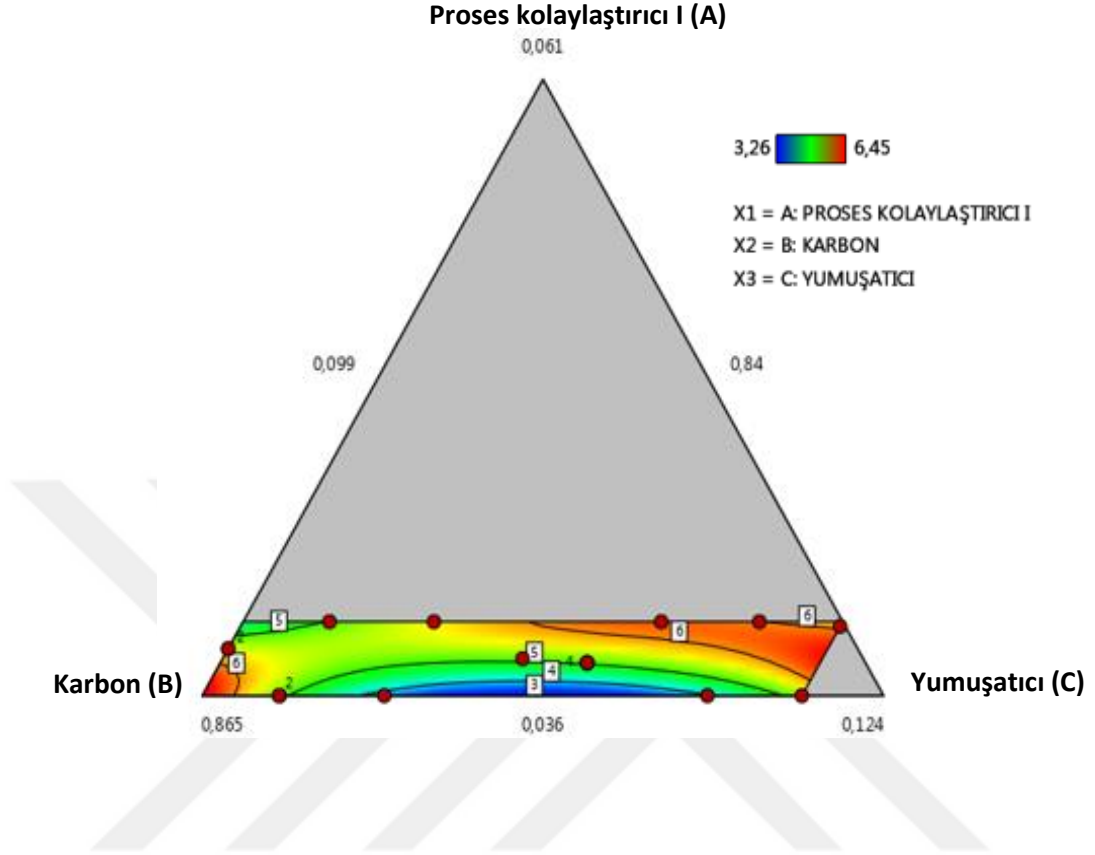
Denklem 17

$$\hat{y} = -97 * A + 6,66 * B + 7 * C + 95,93 * A * B + 106,31 * A * C - 15,43 * B * C + 171,24 * A * B * C$$

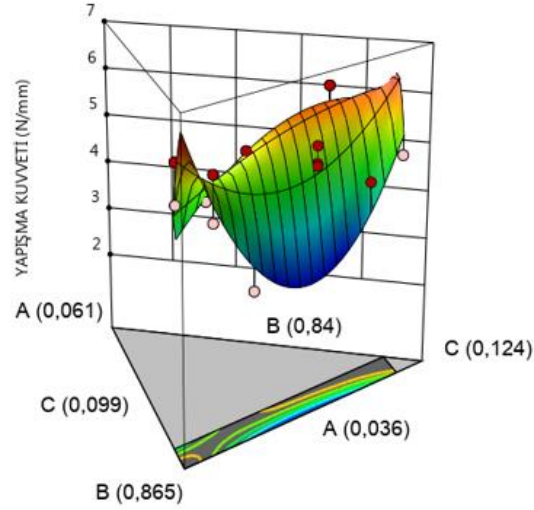
Denklem 18

Elde edilen modeller kullanılarak tahmin edilen yapışma kuvveti denklemi için A, B, C bileşenlerine ait kontur model grafiği ve 3 boyutlu yüzey model grafiği Şekil 28 ve Şekil 29 'da verilmiştir. Yapışma kuvveti değeri 3,26 ile 6,45 N/mm arasında değerlere sahiptir. Grafiklerde kırmızılığın arttığı bölgeler yanıt değişkeni (yapışma kuvveti) değerinin yüksek olduğu reçetelere aittir.

Şekil 28: A, B, C Bileşenlerine ait Kontur Model Grafiği



Şekil 29: A, B, C Bileşenlerine ait 3D Yüzey Model Grafiği



Kaynak: Design Expert 12 programı ile oluşturulmuştur.

### 3.4.2. Reometre Test Sonuçlarının (ML, MH, ts2, t90) Yapışma Test Sonuçları ile ilişkisi

Reometre testi sonucunda ML, MH, ts2 ve t90 değerleri Tablo 18 'de gösterilmiştir.

**Tablo 18:** ML, MH, ts2, t90 Test Sonuçları

DENEMELER	UYGULAMA SIRA NO	SIRA NO	Test sıcaklığı (°C)	Test süresi (dk)	ML (dNm)	MH (dNm)	ts2 (dk)	t90 (dk)
DENEME 1	3	1	190	3	1,49	7,65	1,15	2,64
DENEME 2	8	2	190	3	1,81	7,85	1,21	2,65
DENEME 3	15	3	190	3	1,69	7,58	1,27	2,67
DENEME 4	6	4	190	3	1,86	7,40	1,29	2,65
DENEME 5	13	5	190	3	1,95	7,29	1,34	2,67
DENEME 6	11	6	190	3	1,97	8,05	1,20	2,65
DENEME 7	2	7	190	3	2,16	8,15	1,22	2,66
DENEME 8	10	8	190	3	2,14	8,41	1,17	2,65
DENEME 9	17	9	190	3	2,00	7,56	1,31	2,66
DENEME 10	5	10	190	3	1,57	7,26	1,27	2,66
DENEME 11	9	11	190	3	1,80	7,94	1,20	2,65
DENEME 12	12	12	190	3	1,77	7,30	1,28	2,66
DENEME 13	1	13	190	3	1,55	6,66	1,37	2,67
DENEME 14	4	14	190	3	1,19	6,43	1,34	2,68
DENEME 15	16	15	190	3	1,81	7,23	1,32	2,66
DENEME 16	14	16	190	3	1,93	7,88	1,22	2,65
DENEME 17	7	17	190	3	1,64	7,18	1,30	2,66
ECO REÇETE	18	18	190	3	2,75	8,62	1,20	2,65

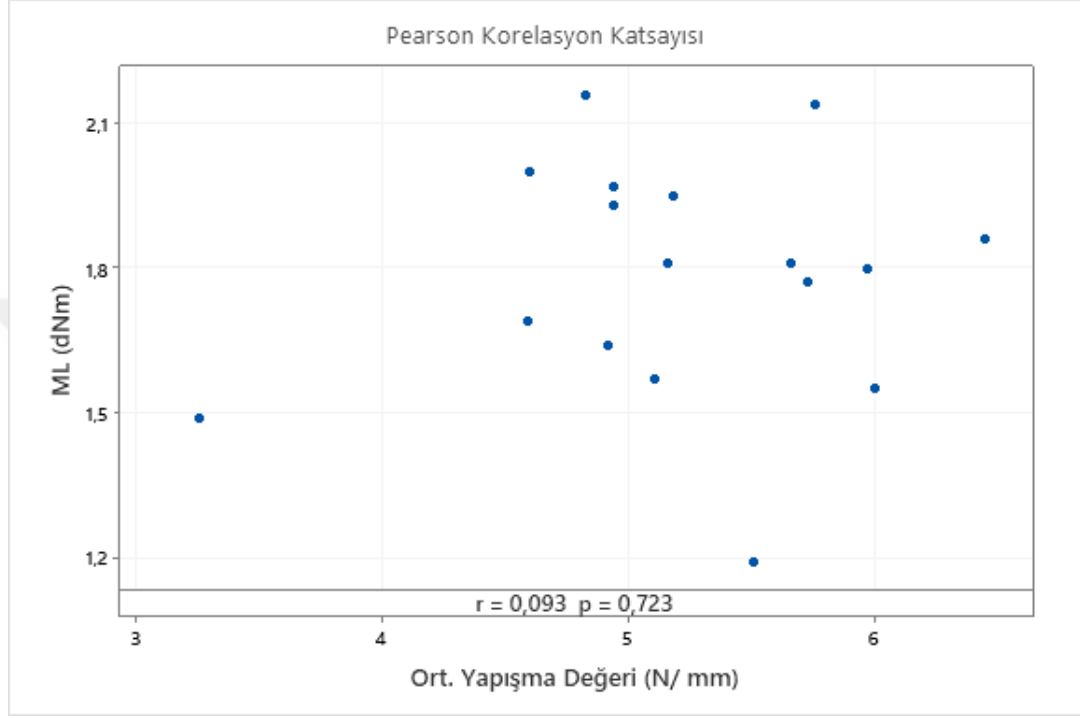
Reometre ölçümleri sonucu elde ettiğimiz minimum tork ve maksimum tork değerlerinin yapışma kuvveti değeri ile ilişkisi Şekil 30 ve Şekil 31 'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Teorik olarak ML değeri düştükçe yapışma değerinin artma eğilimi göstermesi beklenmektedir. Düşük ML değerlerinde hamur hızlı ve kolay akış özellikleri göstermektedir. Hamur akışkanlığının fazla olması yapışma yeteneğini arttıracaktır.

Şekil 30 incelendiğinde, ML değeri ile yapışma değeri arasında doğrusal bir ilişki olmadığı görülmektedir. Pearson korelasyon katsayısı sıfıra oldukça yakın ( $r=0,093$ ) ve istatistiksel olarak anlamsızdır ( $p$ -değeri $>0,05$ ). En düşük ve en yüksek ML değerlerine

bakacak olursak; minimum ML değeri 1,19 dNm iken yapışma değeri 5,51 N/mm, maksimum ML değeri 2,75 dNm iken 3,77 N/mm olarak ölçülmüştür.

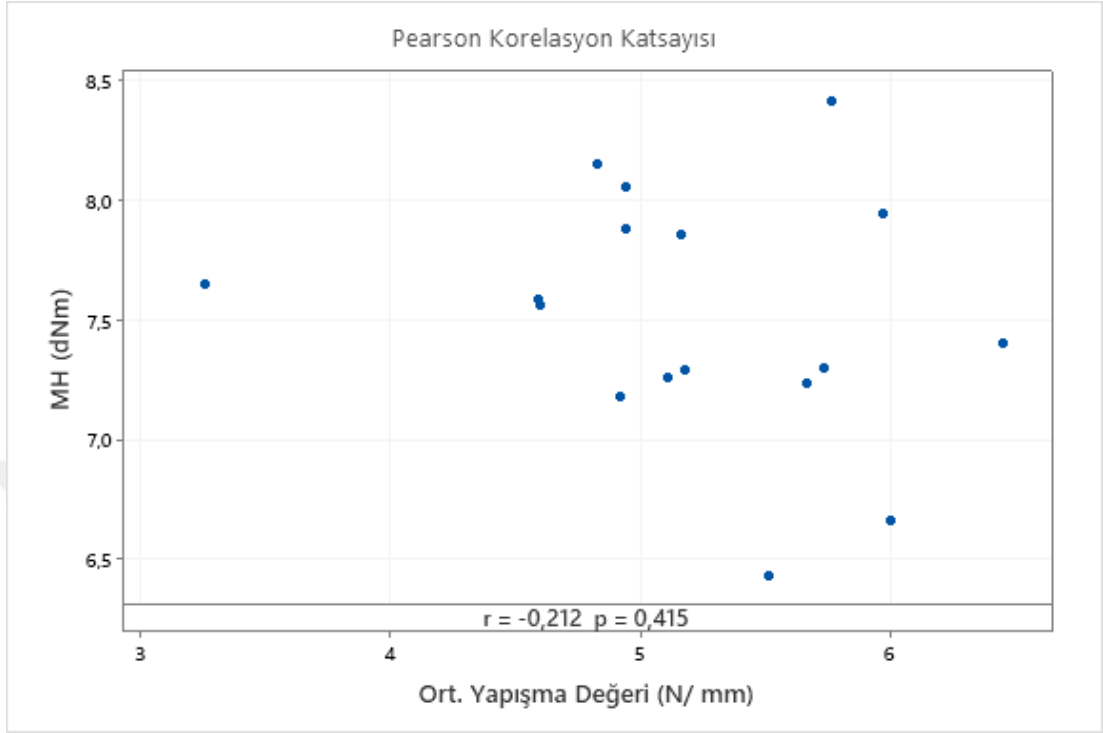
**Şekil 30:** ML ve Ortalama Yapışma Değeri İlişkisi



Teorik olarak MH değeri düştükçe yapışma değerinin artma eğilimi göstermesi beklenmektedir. Maksimum tork değeri, çapraz bağlar oluştuktan sonra tespit edilmektedir. Malzemenin sertliğiyle ilişkili bir parametredir. MH değeri arttıkça sertliğin artması beklenir. Hamur sertleştikçe daha katı bir form alacağından yapışma yeteneğinin de düşmesi beklenir.

Benzer şekilde, Şekil 31 MH değeri ile yapışma değeri arasında doğrusal bir ilişkinin olmadığını göstermektedir. Pearson korelasyon katsayısı ( $r=-0,212$ ), ters yönlü zayıf bir ilişkiyi gösterse de bu iki değişken arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunamamıştır ( $p$ -değeri $>0,05$ ). En düşük ve en yüksek MH değerlerine bakılacak olursa; minimum MH değeri 6,43 dNm iken yapışma değeri 5,51 N/mm, maksimum MH değeri 8,62 dNm iken 3,77 N/mm olarak ölçülmüştür.

**Şekil 31:** MH ve Ortalama Yapışma Değeri İlişkisi



### 3.4.3. Sertlik Test Sonuçları

Sertlik ölçüm sonuçları Tablo 19 'da gösterilmiştir.

**Tablo 19:** Sertlik Ölçümü Test Sonuçları

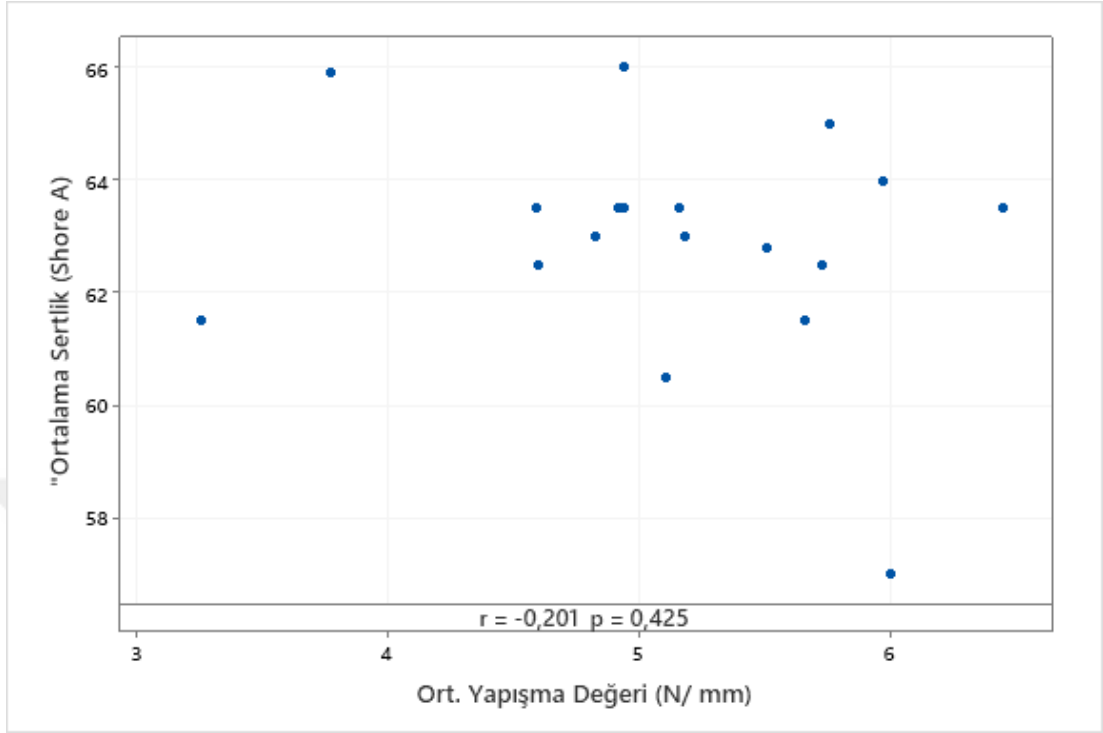
DENEMELER	UYGULAMA SIRA NO	Sertlik değeri-1 (Shore A)	Sertlik değeri-2 (Shore A)	Ortalama Sertlik (Shore A)
DENEME 1	3	61,00	62,00	61,50
DENEME 2	8	64,00	63,00	63,50
DENEME 3	15	63,00	64,00	63,50
DENEME 4	6	63,00	64,00	63,50
DENEME 5	13	63,00	63,00	63,00
DENEME 6	11	66,00	66,00	66,00
DENEME 7	2	63,00	63,00	63,00
DENEME 8	10	65,00	65,00	65,00
DENEME 9	17	62,00	63,00	62,50
DENEME 10	5	60,00	61,00	60,50
DENEME 11	9	64,00	64,00	64,00
DENEME 12	12	63,00	62,00	62,50
DENEME 13	1	58,00	56,00	57,00
DENEME 14	4	62,80	62,80	62,80
DENEME 15	16	61,00	62,00	61,50
DENEME 16	14	64,00	63,00	63,50
DENEME 17	7	64,00	63,00	63,50
ECO REÇETE	18	65,90	65,90	65,90

Sertlik, çapraz bağlama yoğunluğu ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça sertlik değeri de artma eğilimi gösterir. Denemelere ait sertlik ölçüm sonuçlarına göre, sertlik değerleri 57 Shore A ile 66 Shore A değerleri arasında gelmektedir (Tablo 19).

En düşük ve en yüksek sertlik değerlerine karşılık gelen yapışma kuvveti değerlerine göre ise; minimum sertlik değeri 57 Shore A iken yapışma değeri 6 N/mm, maksimum sertlik değeri 66 Shore A iken 4,94 N/mm olarak ölçülmüştür.

Şekil 32 'de sertlik ve yapışma değeri arasındaki ilişkinin grafiği verilmiştir. Malzeme sertleştikçe daha katı bir şekil alacağından yapışma yeteneğinin düşmesi beklenen bir durumdur. Pearson korelasyon katsayısı ( $r=-0,201$ ), ters yönlü zayıf bir ilişkiyi göstermekte, ancak bu iki değişken arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmamaktadır ( $p$ -değeri $>0,05$ ).

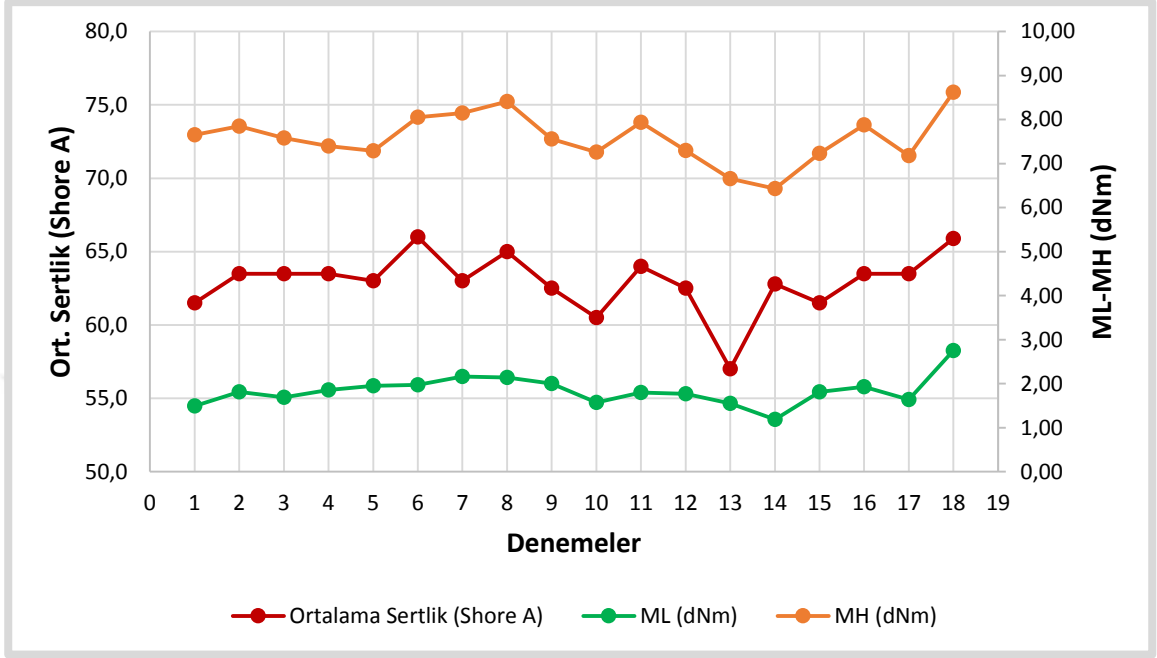
**Şekil 32:** Sertlik ve Yapışma Değeri İlişkisi



Reometre ve sertlik ölçümlerine ait test sonuçlarını karşılaştırmalı olarak görmek amacıyla denemelere karşılık gelen ML, MH ve sertlik değerleri ilişkisi grafiği ile gösterilmiştir.

Parametrelerin azalma ve artma eğilimleri doğru orantılı bir yönelim göstermemektedir. Genel çerçevede değerlendirilecek olursa, her üç parametre aynı deneyde artmış veya azalmıştır. Örneğin, Şekil 33 'te 8 ve 9 nolu denemelere ait ML, MH ve sertlik test sonuçlarına bakılırsa deneme 8 sırasıyla 2,14 dNm, 8,41 dNm ve 65 Shore A, deneme 9 ise 2,00 dNm, 7,56 dNm ve 62,5 Shore A olarak ölçülmüştür. Deneme 8'deki tüm değerler deneme 9 da artma eğilimi göstermiştir. Ancak deneme 7 ye bakıldığında aynı değerler sırasıyla 2,16 dNm, 8,15 dNm ve 63 Shore A olarak ölçülmüştür. 3 denemeyi karşılaştırdığımızda ML değerinin artışında 0,2 dNm lik bir farklılık olduğu görülmektedir. Bu gibi ufak farklılıklar kontrol edilemeyen faktörlerin etkisiyle gerçekleşebilmektedir.

Şekil 33: ML, MH ve Sertlik Değerleri Arasındaki İlişki



#### 3.4.4. Yoğunluk Test Sonuçları

Yoğunluk ölçüm sonuçları Tablo 20 'de verilmiştir. Tüm denemeler için yoğunluk ölçümleri  $1,43-1,45 \text{ gr/cm}^3$  olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada yoğunluk ölçümünün amacı, deneme hamurlarının hazırlanması sırasında karışımda ortaya çıkabilecek safsızlıkları ve denemede kullanılan kimyasal miktarlarındaki uygunsuz oranları tespit edebilmektir. Ölçüm sonuçlarından anlaşılacağı üzere tüm yoğunluk değerleri  $1,43-1,45 \text{ gr/cm}^3$  arasındadır ve herhangi bir problem tespit edilmemiştir.

**Tablo 20:** Denemelere ait Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

DENEMELER	UYGULAMA SIRA NO	Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )
DENEME 1	3	1,43-1,45
DENEME 2	8	1,43-1,45
DENEME 3	15	1,43-1,45
DENEME 4	6	1,43-1,45
DENEME 5	13	1,43-1,45
DENEME 6	11	1,43-1,45
DENEME 7	2	1,43-1,45
DENEME 8	10	1,43-1,45
DENEME 9	17	1,43-1,45
DENEME 10	5	1,43-1,45
DENEME 11	9	1,43-1,45
DENEME 12	12	1,43-1,45
DENEME 13	1	1,43-1,45
DENEME 14	4	1,43-1,45
DENEME 15	16	1,43-1,45
DENEME 16	14	1,43-1,45
DENEME 17	7	1,43-1,45
ECO REÇETE	18	1,43-1,45

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Araştırma çalışmaları, İzmir Kemalpaşa Organize Sanayi Bölgesinde otomotiv sektörüne hizmet veren ve kauçuk hortum üretimi yapan Erenli Kauçuk İşletmesi ve bu işletmenin Ar-Ge laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

ECO kauçuk reçetesine karışım deney tasarımı metodolojisi uygulanarak, kauçuk hortumlarda ürün performansını arttırmak için çalışmalar yapılmıştır. ECO kauçuk reçetesi ile üretilen takviyeli kauçuk hortumlarda, kauçuk katmanları arasındaki yapışma kuvvetinin artırılması hedeflenmiştir.

Karışım deney tasarımı çalışmalarında, Design Expert 12 yazılımı kullanılmıştır. İşletmede kullanılan mevcut ECO kauçuk reçetesi referans alınarak, katlar arası yapışma kuvveti değerini etkileyebilecek kimyasallar belirlenmiştir. Kimyasalların seçimi, reçetedeki kimyasalların teknik yeterlilikleri ve Ar-Ge laboratuvarı deneme çalışmaları dikkate alınarak yapılmıştır. Yapışma değerinde etkili olan MH, ML ve sertlik parametrelerinden yola çıkılarak ilişki matrisi oluşturulmuştur. Reçete içerisinden yapışma değeri ile yüksek ilişkili olan 3 adet kimyasal belirlenmiştir. Bu kimyasallar proses kolaylaştırıcı I, karbon ve yumuşatıcıdır.

Seçilen kimyasallara ait alt ve üst limit değerleri Design Expert yazılımında I-optimal tasarım seçilerek, Scheffe özel kübik modeli tercih edilmiştir. Hangi tasarım ile çalışılacağı ve hangi model seçileceği konusunda mutlaka ön araştırma yapılması gerekmektedir. Simpleks kafes tasarımları, merkezlenmiş simpleks tasarımları, eleme tasarımları ve optimal (özel) tasarımları yazılım tarafından desteklenen karışım tasarımlarıdır. Karışım tasarımlarında en çok tercih edilen simpleks kafes veya merkezlenmiş simpleks tasarımları, bu çalışmada belirlenen alt ve üst limit değerleri uygun olmadığı için tercih edilmemiştir. Simpleks tasarımlar, tüm bileşenler için düşük ve yüksek limitler arasındaki farkın aynı olmasını gerektirmektedir. Bileşen limitleri bu gereksinimi karşılamıyorsa, bunun yerine özel tasarımlar tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, optimal (özel) tasarım tercih edilmiştir. Optimal (özel) tasarımlar, eşit olmayan bileşen aralıkları, çok bileşenli kısıtlamalar, özel modeller ve belirli güçlendirmelerle çalışmaktadır. Çalıştırma ayarları, seçilen model için en iyi tahminleri sağlamak üzere algoritmik olarak seçilmektedir.

Model seçiminde ise doğrusal (birinci derece), karesel (ikinci derece), özel kübik (üçüncü derece), kübik (üçüncü derece), kuartik (dördüncü derece) ve özel kuartik (dördüncü derece) denklemleri yazılım tarafından desteklenmektedir. Model seçiminde ise üç bileşenin birbiriyle etkileşimini gözlemleyebilmek için üçüncü dereceden bir

model seçimi düşünülmüştür. Yapışma oranını yüksek oranda etkileyen 3 bileşenin birbirleriyle aynı anda olan etkisini de göz ardı etmemek adına özel kübik modeli seçilerek tasarıma devam edilmiştir.

Optimal tasarım ve özel kübik model seçildikten sonra, merkez noktasının da dahil edilmesiyle toplam 17 deney oluşturulmuştur. Deneme hamurları, laboratuvar ölçekli Ar-Ge karışım bölümünde üretilmiştir. Reçeteler verilen sıralamadan bağımsız olarak rassallık ilkesi dikkate alınarak üretilmiştir. Mevcut reçeteden üretilen 1 adet hamur ile denemelerden üretilen 17 adet deneme hamurları kullanılarak reometre, sertlik, yoğunluk ve yapışma testleri uygulanmış ve test sonuçları kaydedilmiştir.

Design Expert programında yapışma sonuçları analiz edildikten sonra tasarıma ait 3 değişkenli tahmin modeli elde edilmiştir. Varyans Analizi tablosu istatistiksel olarak incelendiğinde, Modelin F-Değeri ve p değeri verileri modelin genel olarak istatistiksel anlamlılığı olduğunu ve modelde yer alan en az bir bileşen ile yapışma değerindeki değişkenliğin açıklanabildiğini göstermektedir. Veriler istatistiksel olarak incelendiğinde, geliştirilen modelin genel olarak uygun olduğu anlaşılmıştır.

Test sonuçları incelendiğinde performansı etkileyen faktörlerden biri, deney maliyetidir. Deneyler esnasında kullanılan kimyasallar ve miktarları, deneylere ayrılan süre, personel desteği ve ekipman kullanımı maliyetlere en çok etki eden faktörlerdir. Maliyetlerin artmaması kaygısıyla, sektör tecrübesi ve teknik bilgi ışığında ilişki matrisinde düşük ilişkili olarak belirtilen bileşenler deney tasarım çalışmasında sabit tutulmuştur. 3 bileşenin değişken olduğu tasarımda 17 deney sayısı oluşurken, 4 bileşenin değişken olduğu tasarıma bakıldığında deney sayısı 21'e yükselmektedir. İşletmedeki maliyet faktörleri göz önünde bulundurulduğunda 3 bileşen değişken olacak şekilde çalışmalar yapılmış ve deney sayısının minimum düzeyde tutulmasına özen gösterilmiştir. Maliyeti artıran bir diğer faktör ise deneyde kullanılan kimyasal miktarlarıdır. İşletmede daha önce kullanılan ve bu çalışmada da uygulanan  $\pm 10\%$  tolerans aralıkları oldukça sınırlı kalmıştır. Tolerans aralığının dar olması, deney sayısı artsa dahi deneylere ait sonuçların yorumlanmasını zorlaştırmış ve gürültü faktörlerinin etkisini daha çok hissetmemize neden olmuştur. Bileşen seçimi ve limitlerin birbirine çok yakın olması test sonuçları açısından risk yaratmıştır. Bundan dolayı, daha sonra yapılacak olan çalışmalar için daha geniş limit aralıkları ile çalışılması önerilmektedir.

İlave olarak, yapışma değeri sonuçlarında etkili olduğu belirtilen MH, ML ve sertlik parametrelerinin ölçüm sonuçları ve birbirleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Sonuçlara baktığımızda, MH, ML ve sertlik değerleri ile yapışma değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunamadığı tespit edilmiştir. ( $p$ -değeri $>0,05$ ).

Deneyle sonuçu MH, ML ve sertlik test sonuçlarının, yapışma değeriyle ilişkili olması beklenmekteydi. Ancak yukarıda da bahsedildiği üzere bu çalışmada etkili olan gürültü faktörleri nedeniyle parametreler arası istatistiksel olarak anlamlı ilişkilerin bulunamadığı düşünölmektedir.

Çalışmada laboratuvar modeli olarak elde edilen tahmin modeli, IATF 16949 Otomotiv Kalite Yönetim Sistemi Standardı 'nda belirtilen ürün tasarımı sorumluluğunu yerine getirme sürecindeki çalışmalar için alt yapı oluşturacaktır. Deneyle tasarımı sürecinde kazanılan bilgiler, rekabetçi ürün analizi (karşılaştırma) ve geliştirme, saha verilerine kaynak oluşturma ve gelecekteki projelere hazırlanma sürecinde faydalı olacaktır.

Bu çalışmada ulaşılan laboratuvar modelinden nihai modele ulaşmak için seri üretim ölçeğinde doğrulama üretimlerinin gerçekleştirilmesi ve hortum üzerinden doğrulama testlerinin yapılması da gerekmektedir. Ancak seri üretimle birlikte ortaya çıkacak olan maliyet unsurları ve zaman kısıtlaması nedeniyle doğrulama testleri bu çalışmada uygulanamamıştır.

Literatürde kauçuk karışımların optimizasyon çalışmalarına ait karışım deneyle tasarımı uygulamaları sınırlıdır. Bu çalışmadan hareketle, yapılacak olan başka çalışmalarda farklı takviye (örgü) tipleri veya kalınlıkları, farklı hamur tipleri veya farklı hamur katmanları kullanılabilir veya farklı proses koşulları dikkate alınarak cevap değışkenlerinin performansına yönelik iyileştirmeler yapılabilir.

## KAYNAKÇA

A&T Bank (2020). *Otomotiv Sektörü Raporu, Haziran 2020, Ekonomik Araştırmalar Departmanı*, <https://www.atbank.com.tr/documents/otomotiv%20sektoru%20raporu%20-%20haziran%202020.pdf>, (01.07.2021).

ASTM D5289-95/ ISO6502. (2006). *Standard test method for Rubber Property - Vulcanisation Using Rotorless Cure Meters*.

Ayrancı, E. (2019). *Kükürt İle Vulkanize Edilmiş Karbon Siyahı Dolgulu Doğal Kauçuk Nanokompozitlerinin Yırtılma Özelliklerinin Farklı Sıcaklık Değerlerine Göre Belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Bursa: Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bakiler, G. (2012). *Preparation of rubber blends and their composites and investigation of their properties*. (Yüksek Lisans Tezi). İzmir: Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Balachandran, M., Devanathan, S. ve Muraleekrishnan, R. (2011). *Optimizing properties of nanoclay–nitrile rubber (NBR) composites using Face Centred Central Composite Design*. *Materials and Design*. 35 (2012) 854–862.

Bhote, K., Bhote, A. (2000). *World Class Quality: Using Design of Experiments to Make It Happen*. United States: Jaico Publishing House.

Çelik, C. (1993). *Kalite Geliştirmede Tasarım Eniyileme Problemine Taguchi Yöntemlerinin Uygulanmasında Sistematik Bir Yaklaşım*. (Doktora Tezi). Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Çiçek, Y. Z. (2018). *Deney Tasarımı Yöntemleri ile Kalite Hatalarının Minimizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Coronado, M., Segadães, A. ve Andrés, A. (2015). *Using mixture design of experiments to assess the environmental impact of clay-based structural ceramics containing foundry wastes*. *Journal of Hazardous Materials*. 299 (2015) 529–539.

Çorlu TSO (2020). Otomotiv sektör raporu 2020, Çorlu Ticaret ve Sanayi Odası, [https://www.corlutso.org.tr/uploads/docs/otomotiv\\_sektor\\_raporu2020.pdf](https://www.corlutso.org.tr/uploads/docs/otomotiv_sektor_raporu2020.pdf), (01.07.2021).

Cornell J. (1981). *Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data*. ABD: John Wiley & Sons, Inc.

Delarami, A. ve Moghaddam, A. (2020). *Investigation of the Main and Interactive Effects of Mix Design Factors on the Properties of Cement Emulsified Asphalt Mortars Using Mixture Design of Experiment*. Construction and Building Materials. 266 (2021) 120975: 1-18.

Demir, L. (2004). *İstatistiksel Deney Tasarımı Yöntemi ve Bir Tekstil İşletmesinde Uygulanması*. (Yüksek Lisans Tezi). Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Design Expert (2021a), Optimality Criteria, <https://www.statease.com/docs/v11/contents/advanced-topics/optimality-criteria/>, (14.07.2021).

Design Expert (2021b), Optimal Designs, <https://www.statease.com/docs/v11/contents/custom-designs/optimal/>, (14.07.2021).

Dick, J. (2001). *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. Münih: Hanser yayınları.

Eriksson, L., Johansson, E., Wikstrom, C. (1998). Tutorial: *Mixture design—design generation, PLS analysis, and model usage*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*.43: 1–24

Gencer, İ. (2007). *Çok Yanıtlı Problemlerin Optimizasyonunda Taguchi Yönteminin Kullanılması ve Alkollü İçkiler Sektöründe Bir Uygulama*. (Yüksek Lisans Tezi). Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gökçe, B., Taşgetiren, S. (2009). *Kalite İçin Deney Tasarımı*. Afyon: Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi.

International Automotive Task Force. (2016). *IATF 16949 Automotive Quality Management System Standard*. (First Edition). (IATF 16949 Standard, 2016: 29)

Kaya, Y. (2016). *Karışım Tasarımı Yaklaşımı ile Magnezyum Esaslı Nanokompozit Malzeme Üretilmesi ve Malzeme Özelliklerinin Optimizasyonu*. (Doktora Tezi). Kayseri: Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Khuri AI, Cornell JA. *Response Surfaces: Designs and Analyses*. 2nd ed. New York, USA, CRC Press, 1996.

Maiti, M., Srivastava, V. ve Shewale, S. (2013). *Process parameter optimization through Design of Experiments in synthesis of high cis-polybutadiene rubber*. Chemical Engineering Science. 107(2014)256–265.

Montgomery, D. (1991). *Design and Analysis of Experiment*. ABD: John Wiley & Sons, Inc.

Montgomery, C. (1999). *Experimental Design for Product and Process Design and Development*. USA: Arizona State Üniversitesi.

Montgomery, D. (2009). *Introduction to Statistical Quality Control*. ABD: John Wiley & Sons, Inc. (Montgomery, 2009:548-549).

Myers, R., Montgomery, D. (2002). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. USA: John Wiley & Sons, 2002.

Öztop, M. (2007). *Taguchi Deney Tasarımı Yöntemi ile Alüminyum Ekstrüzyon Prosesinin İyileştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Kayseri: Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Polymer Properties Database, 2015-2021, <http://polymerdatabase.com/Elastomers/ECO.html>, (12.07.2021).

Rezaifar, O., Hasanzadeh, M. ve Gholhaki M. (2016). *Concrete made with hybrid blends of crumb rubber and metakaolin: Optimization using Response Surface Method*. Construction and Building Materials. 123 (2016) 59–68.

Rezic, I. (2011). *Prediction of the surface tension of surfactant mixtures for detergent formulation using Design Expert software*. Monatsh Chem. (2011) 142:1219–1225.

Şanyılmaz, M. (2006). *Deney Tasarımı ve Kalite Geliştirme Faaliyetlerinde Taguchi Yöntemi ile Bir Uygulama*. (Yüksek Lisans Tezi). Kütahya: Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Savran, H. (2001). *Elastomer Teknolojisi-1*. İstanbul: Kauçuk derneği yayınları. (Savran, 2001:19)

Sinha, B., Mandal, N., Pal. M. ve Das. P. (2014). *Optimal Mixture Experiments*. Canada: Springer.

Şahin, Y., Demirtaş, E. ve Burnak, N. (2015). *Mixture design: A review of recent applications in the food industry*. Pamukkale Üniv Müh Bilim Derg. 22(4), 297-304.

Şehirlioğlu, A. K. ve Ozler, C. (2008). *The Use of Mixture Experiments in Tolerance Allocation Problems*. Int J Adv Manuf Technol. (2008) 35:769–777.

Şirvancı, M. (1997). *Kalite için Deney Tasarımı*. İstanbul: Literatür Yayınları.

Spanenberg, F., Korzenowski, A. ve Sellitto, M. (2019). *Effects of Sugar Composition on Shelf Life of Hard Candy: Optimization Study Using D-optimal Mixture Design of Experiments*. Wiley. DOI: 10.1111/jfpe.13213: 1-9.

Stahl, W. M. (2006). *Choosing the right elastomer for the right application*. Science Direct Elsevier World Pumps. (481): 30-33.

Tague, N. R. (2005). *Quality Toolbox*. Milwaukee: ASQ Quality Press

Tufa, M. ve Tafesse, D. (2021). *Study of sand-plastic composite using optimal mixture design of experiments for best compressive strength*. Materials Today. 1-8.

Tüken, T. ve Koç, A. (2019). *Epdm Kauçuk Karışımlarının Kükürt Vulkanizasyon Sistemlerinde Kullanılan Hızlandırıcıların Reolojik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi*. Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi. 38(3): 51.

Varanda, C. ve Portugal, I. (2017). *Optimization of bitumen formulations using mixture design of experiments (MDOE)*. Construction and Building Materials. 156 (2017) 611–620.

Wang, Q., Wong, C. ve Chan, H. (2018). *Statistical Design of Experiment (DoE) based development and optimization of DB213 in situ thermosensitive gel for intranasal delivery*. International Journal of Pharmaceutics 539 (2018) 50–57.