



Fatigue crack growth characterization of the recycled carbon black reinforced natural rubber mixes

Onur Haydari^{1,2} , Emrehan Söylemez^{1*}

¹Department of Mechanical Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Istanbul Technical University, 34437, Istanbul, Türkiye
²Angst Pfister Advanced Technical Solutions, 16225, Bursa, Türkiye

Highlights:

- Recycled carbon black fatigue life performance of natural rubber
- Fatigue crack growth experiments of natural rubber composites
- The dispersion level effects on crack propagation

Keywords:

- Recycled carbon black
- Carbon black composition
- Natural rubber
- Fatigue life

Article Info:

Research Article
Received: 23.12.2023
Accepted: 16.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1408888

Acknowledgement:

The authors thank Arda Gürarda for his help in tensile and fatigue crack propagation experiments conducted at Angst Pfister Advanced Technical Solutions Company

Correspondence:

Author: Emrehan Söylemez
e-mail:
esoylez@itu.edu.tr
phone: +90 212 293 1300 /
2473

Graphical/Tabular Abstract

This research assesses the reinforcement effects of virgin (vCB) and recycled carbon black (rCB) in natural rubber (NR). It focuses on the durability of NR with different carbon black (CB) types, particularly how CB dispersion affects fatigue crack growth. The study notes that CBs with larger surface areas tend to have lower dispersion. It explores the impact of CB surface area on dispersion and hardness, using fatigue crack growth rate and tearing energy data to illustrate the influence of CB type and mixing time for 120 s, 280 s, 440 s, and 600 s on rubber's fatigue resistance (Figure A).

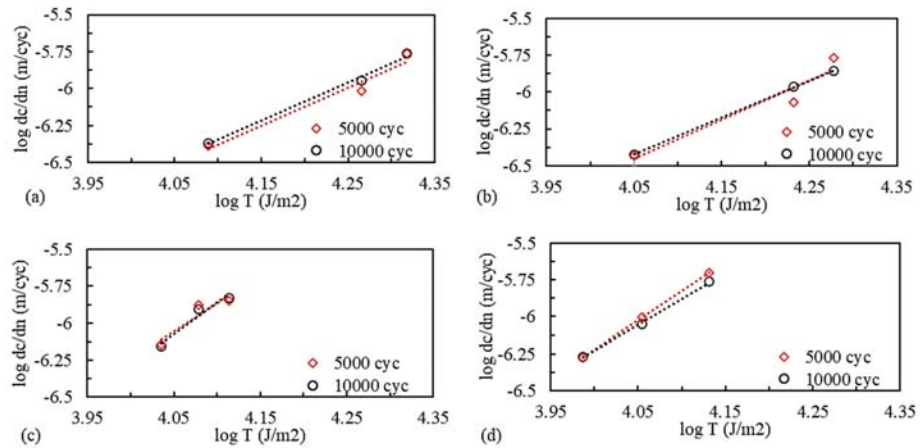


Figure A. Fatigue crack growth rates (dc/dn) are plotted as a function of tearing energy (T) for (a) N330 reinforced 440 s mixed sample, (b) N330 reinforced 600 s mixed sample, (c) rCB reinforced 440 s mixed sample, (d) rCB reinforced 600 s mixed sample

Purpose: The research aims to explore the reinforcing properties of recycled carbon black (rCB) and virgin carbon black (vCB) in natural rubber (NR), comparing the performance of rCB-reinforced NR with N330 and N550 vCB-reinforced NR. It highlights carbon black dispersion's role in enhancing fatigue crack growth and mixture hardness, assessing rCB's viability as a sustainable rubber reinforcement alternative.



Theory and Methods: This study examines the impact of virgin (vCB) and recycled carbon black (rCB) on natural rubber (NR)'s durability, comparing NR reinforced with N330, N550 vCB, and rCB. The study assesses the effects of CB type and mixing time on NR's fatigue resistance by analyzing fatigue crack growth rates against tearing energy. Unstable crack growth data were omitted for precision. Testing involved samples with N330 and rCB, mixed for 440 and 600 seconds across various strain rates, increasing sample counts to nine per level for enhanced reliability. Using consistent batch materials allowed detailed examination of mixing effects on dispersion and fatigue crack development, showcasing the complex interplay between mixing time, dispersion, and fatigue performance in a streamlined summary.

Results: The study showed rCB-reinforced NR had higher fatigue crack propagation rates than N330 and N550 vCB-reinforced samples, highlighting notable differences in endurance. The material constant β in the crack growth rate prediction equation for rCB-reinforced NR was determined to be 3.83 and 3.95 for 5000 cycles and 4.17 and 3.49 for 10000 cycles at 440 s and 600 s mixing durations respectively.

Conclusion: rCB significantly affects rubber's mechanical properties, showing its potential as a sustainable reinforcer, but with notable endurance differences compared to vCB. While helping the sustainability goals by using rCB, they still need to be improved to surpass the vCB performance.



Geride dönüştürülmüş karbon siyahı takviyeli doğal kauçuk karışımlarında yorulma çatlak ilerlemesi karakterizasyonu

Onur Haydari^{1,2} , Emrecan Söylemez^{1*} 

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Makina Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, 34437, Beyoğlu, İstanbul, Türkiye

²Angst Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş., 16225, Nilüfer, Bursa, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Geride dönüştürülmüş karbon siyahı ile takviye edilmiş doğal kauçuğun yorulma ömrü performansı
- Doğal kauçuk kompozitlerinin yorulma çatlak ilerlemesi deneyleri
- Dispersiyon seviyesinin çatlak ilerlemesine etkileri

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 23.12.2023

Kabul: 16.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1408888

Anahtar Kelimeler:

Geride dönüştürülmüş karbon siyahı, karbon siyahı kompozisyonu, doğal kauçuk, yorulma çatlak ilerlemesi

ÖZ

Bu çalışmada, geleneksel karbon siyahı (GKS) ve geride dönüştürülmüş karbon siyahı (RKS) ile takviye edilmiş doğal kauçuk (NR) karışımlarının mekanik performansı değerlendirilmiştir. Yorulma çatlak ilerlemesi deneyleri 120 s, 280 s, 440 s ve 600 s karıştırma reçeteleri ile üretilen numunelerle tatbik edilmiştir. Yorulma çatlak ilerleme hızı 200 x 20 x 2 mm'lik numuneler üzerinden 40 mm başlangıç çatlakına sahip %80, %90 ve %100 gerinme ile 5000 ve 10000 çevrimlerde karakterize edilmiştir. Yorulma çatlak ilerlemesi hızları ile yırtılma enerjisi arasındaki ilişki grafiklerden çıkartılmıştır. RKS'nin GKS'ye göre daha düşük dispersiyon derecelerine sahip olması nedeniyle çatlak ilerlemesine karşı direnci de daha zayıf olduğu ortaya konmuştur. Çatlak ilerleme hızı tahmin denklemindeki malzeme sabiti β değeri RKS takviyeli NR için 440 ve 600 saniye karıştırma süreleri için 5000 çevrimde 3,83 ve 3,95, 10000 çevrimde ise 4,17 ve 3,49 olarak sırasıyla bulunmuştur. Bu çalışma RKS takviyesinin NR bileşiklerinin performansını arttırmada potansiyelini ve özel uygulamalarda kullanılma imkanını ortaya koymuştur.

Fatigue crack growth characterization of the recycled carbon black reinforced natural rubber mixes

HIGHLIGHTS

- Recycled carbon black fatigue life performance of natural rubber
- Fatigue crack growth experiments of natural rubber composites
- The dispersion level effects on crack propagation

Article Info

Research Article

Received: 23.12.2023

Accepted: 16.07.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1408888

Keywords:

Recycled carbon black, carbon black composition, natural rubber, fatigue crack growth

ABSTRACT

In this study, the mechanical performance of natural rubber (NR) compounds reinforced with virgin carbon black (vCB) and recycled carbon black (rCB) has been evaluated. Fatigue crack growth experiments were conducted on samples prepared with mixing recipes of 120 s, 280 s, 440 s, and 600 s. The fatigue crack growth rate was characterized on 200 x 20 x 2 mm samples with a 40 mm initial crack under 80%, 90%, and 100% strain for 5000 and 10000 cycles. The relationship between fatigue crack growth rates and tearing energy was derived from graphs. Due to having lower dispersion levels compared to vCB reinforced NR, rCB reinforced NR was found to have weaker resistance against crack propagation. The material constant β value in the crack growth rate prediction equation for rCB-reinforced NR was found to be 3.83 and 3.95 for 5000 cycles at 440 s and 600 s mixing times, respectively, and 4.17 and 3.49 for 10000 cycles. This study has demonstrated the potential of rCB reinforcement to enhance the performance of NR compounds and its feasibility for use in specialized applications.

1. Giriş (Introduction)

Takviye edici dolgu maddeleri, kauçuk karışımının mekanik özelliklerini iyileştirmek ve işlenebilirliklerini geliştirmek için kullanılır. Karbon siyahı (KS) ve çökeltilmiş silika (ÇSi), en çok tercih edilen kauçuk takviye edici dolgu maddeleridir. Diğer seçenekler arasında füme silika (FSi), alüminyum oksidhidroksit, alüminyum oksit, titanyum oksit ve silikon nitrit/karbit yer alır [1]. Nanodolgular olarak kullanılan nano-kil, karbon lifleri ve karbon nanotüpler de kauçuk takviye edici dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır [2]. Geleneksel karbon siyahı (GKS), düşük maliyeti ve saf dolgu malzemesi olarak sağladığı takviye edici özellikleri, yüksek çekme mukavemeti, yırtılma direnci ve aşınma direnci nedeniyle kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan takviye edici dolgu maddesidir [3]. Silikalar (SiO₂), 1990'lı yıllara kadar takviye edildiği kauçukların mekanik özelliklerini istenen düzeyde iyileştirememesi sebebiyle bir dolgu maddesi olarak tercih edilmemiştir [1]. Çökeltilmiş silikanın kauçukla yüksek ve uyumsuz kutuplaşması nedeniyle takviye edici özelliği azdır ve bu nedenle organosilanlar bağlayıcı ajan olarak gereklidir [4]. Geleneksel karbon siyahının yıllık 15 milyon metrik tonluk küresel üretimini, onu yaygın olarak kullanılan bir malzeme yapmaktadır [3]. Buna karşın, ÇSi'nin yıllık üretim kapasitesinin 2025 yılına kadar sadece 2,3 milyon metrik tona ulaşması beklenmektedir [5]. Füme silika ise yüksek fiyatı sebebiyle genellikle özel elastomerler için tercih edilen takviye maddesi olarak kullanılmakta olup 2020 yılında pazar hacmi yaklaşık 250 kiloton olmuştur [6]. Karbon siyahı, vulkanize kauçuk karışım takviyesinde ÇSi ve FSi'ye göre tercih edilse de, sürdürülebilirlik açısından silika bileşenli rakipleri silisyum ve oksijenin bol bulunması sebebiyle öne çıkmaktadır.

Elastomerik polimerlere karbon siyahı (KS) parçacıklarının eklenmesi, kauçuğun birçok endüstriyel uygulamada başarılı bir şekilde kullanılmasını sağlamak için temel bir adımdır ve KS'nin kauçuktaki mekanik takviye etkisi neredeyse 100 yıldır araştırılmaktadır [7]. Doğal kauçuk (NR), esneklik, düşük histeresiz ve yüksek dayanıklılık gibi özellikleriyle birçok endüstride tercih edilen bir materyaldir ve gerilme altında kristalleşme yeteneği sayesinde esnek bileşen mekanik özelliklerini iyileştirmektedir [8]. KS eklendiğinde, bu özellikler daha da artmakta, özellikle küçük taneli KS'nin fiziksel özellikleri güçlendirdiği bilinmektedir [8, 9]. Yük altında, NR matrisi etrafındaki KS, diğer bölümlere göre daha yüksek gerilim noktaları oluşturur ve mikro çatlak oluşumuna yol açabilir; bu da yüklenmenin devamıyla birleşerek malzemenin çatlak ilerlemesi sonrasında başarısızlığına neden olabilir [9]. Bu etkileşimler, KS parçacıklarının aglomerasyonu ve polimer zincirlerinin KS yüzeyine bağlanmasından kaynaklanır [10].

Mikromekanik modeller, NR'nin karbon siyahı (KS) ile güçlendirilmesinin elastik özellikleri üzerindeki etkisini öngörmek için kullanılmakta ve karbon siyahı içeriği arttıkça elastisite modülü ve yorulma ömrü gibi kritik malzeme özelliklerinin nasıl değiştiğini göstermektedir [10]. Bu, hem oklüzyon oluşmuş kısım hem de bağlı kauçuğu içeren ve özgül yüzeyin etkisini temsil eden bir perkolasyon ağını içeren kapsamlı bir mikro yapısal model ile sağlanır. Öngörülen elastik modüller, deneysel sonuçlarla oldukça uyumludur ve bu, NR ve KS'nin etkileşiminin mekanik performansına olan etkisinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olur [10]. Kauçuğun vulkanize edilmesinde optimum mekanik performansın elde edilmesi için, karbon siyahının (KS) doğal kauçuk (NR) karışımı içerisinde ideal bir şekilde dispersiyonu gerekmektedir. KS'nin dispersiyonu, kullanılan KS'nin yüzey alanı ve karıştırma süresi gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Genellikle, yüksek yüzey alanına sahip dolguların dispersiyon derecesi daha düşük olma eğilimindedir. Karbon siyahının yüzey alanı belirlemede kullanılan Brunauer-Emmett-Teller azot yüzey alanı

(BET NSA) değerleri, poroz malzemelerin gözeneklerini de içeren azot adsorpsiyonuna dayalı bir ölçüm tekniğidir [11] ve KS'nin özgül yüzey alanını yansıtır. İyot adsorpsiyon yöntemi, rutin analizlerde hızlı ve güvenilir bir alternatif olarak tercih edilebilir [12]. Dwivedi ve diğerleri, KS'nin yüzey aktivitesinin yüksek kül içeriğiyle azaldığını belirtmişlerdir [13]. Geleneksel karbon siyahı, dört karakterlik bir adlandırma sistemine sahiptir; ilk karakter bileşiğin vulkanizasyon hızını, ikinci karakter KS'nin yüzey alanını belirtirken, son iki karakter ise rastgele seçilir. İlk karakter, bir kauçuk bileşiğinin vulkanizasyon hızına göre normal "N" veya yavaş "S" olarak sınıflandırılırken, ikinci karakter 1'den 9'a kadar değişen bir rakamla, en geniş yüzey alanından en darına kadar sıralanır [14]. Sridharan vd, N330 tip GKS takviyeli NR karışımlarında 120 ile 600 saniye arasındaki karıştırma süreleri ile dağılım derecesi arasında bir ilişki olduğunu bulmuş, ancak 600 saniyeden fazla süren karışımların aglomerat boyutlarını etkili bir şekilde azaltmadığını gözlemlemişlerdir [15].

Üretim ve kullanım sonrasındaki ortaya çıkan atıkların ise yönetimi önemli bir konudur. Kauçuk atık yönetimi yöntemleri: termal yöntemler, mekanik öğütme, kimyasal yöntemler ve biyolojik yöntemler olarak çeşitlenir [16]. Geleneksel karbon siyahı, petrol ürünlerinin eksik yanmasıyla üretilirken, geri dönüştürülmüş karbon siyahı (RKS) sınırlı kullanım alanlarına sahip bir piroliz ürünüdür. Vulkanize kauçuğun piroliz işlemi sonucunda, sentez gazı, yağ ve geri dönüştürülmüş karbon siyahı (RKS) ortaya çıkar [17, 18]. RKS'nin kauçuk takviye edici malzeme olarak kullanımı, döngüsel ekonomi anlayışıyla uyum içindedir [18]. Araç lastiklerinin ağırlığının yaklaşık %22'si KS'den oluşmaktadır [17]. Bu bağlamda, RKS ile takviye edilmiş vulkanize kauçuğun, GKS ile takviye edilmiş vulkanize kauçuğun performansına erişebilmesi, kauçuğun verimli ve etkin bir şekilde geri dönüştürülmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Öte yandan, sürdürülebilirlik ve çevresel faktörler, günümüz endüstrisinde giderek artan bir öneme sahiptir. Balbay, kullanım ömrünü tamamlamış lastiklerin kimyasal ayrışması ile elde edilen RKS'nin, GKS ile karıştırılarak kauçuk kompozit üretiminde kullanılabilmesini ortaya koymuştur [19]. Bu sentezin, mekanik özellikler üzerinde belirli oranlara kadar olumlu etkiler gösterdiği ancak RKS miktarının artmasıyla birlikte bağ sayısının azalmasına bağlı olarak mekanik özelliklerde bir azalma yaşandığı tespit edilmiştir. Bijina vd, geri dönüştürülmüş malzemelerin kullanıldığı lastik formulasyonlarının 2025-2030 yılları arasında endüstriyi domine etmesini beklediğini ve bu konuda yapılan akademik çalışmaların ticari potansiyelinin yüksek olduğunu bildirmektedir [20]. Jovicic vd ise RKS takviyeli kauçuk reçetelerinin vulkanizasyon süreci ve özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. RKS kullanımının artmasıyla vulkanizasyon reaksiyonunun geciktiği ve mekanik özelliklerin azaldığı bulguları elde edilmiştir [21]. Ayrıca, RKS'nin GKS ile belirli oranlarda karıştırılmasının, istenen son ürün özelliklerine bağlı olarak mümkün olabileceği belirlenmiştir. Bu bulgular ışığında, RKS'nin, GKS'nin yerini tam olarak alamayabileceği ancak belli oranlarda karıştırıldığında işlevsel ve çevresel faydalar sunabileceği sonucuna varılmıştır. Bu bağlamda, kauçuk atık yönetimi ve geri dönüşüm süreçleriyle uyumlu, ekonomik ve çevre dostu alternatiflerin geliştirilmesi ve ticari karbon siyahı kullanımını azaltarak döngüsel ekonomiye katkı sağlaması açısından geri dönüştürülmüş kauçuk ve bileşenlerinin endüstriye entegrasyonu kritik öneme sahiptir. Bu çalışmada kullanılan RKS, oksijenin bulunmadığı bir ortamda kauçuğun termal olarak ayrıştırılması sonucu elde edilen bir piroliz yöntemiyle üretilmiştir.

Kauçuk ürünleri için üç ayrı ömür tahmini vardır: raf ömrü, servis ömrü ve kalan kullanışlı ömür [22]. NR ürünlerinin raf ömrü beş yıldır ve diğer takviye edici maddelerin etkisiyle bozulma direncine bağlı olarak iki yıllık bir uzatma seçeneği sunulur [23]. Servis ömrünün

tahmini, kimyagerler ve mühendisler tarafından yoğun olarak incelenen bir konudur. Akron Kauçuk Geliştirme Laboratuvarı'nın elastomerlerin ömür tahmini için kullandığı metodoloji, baskın olan bozunma sürecini belirlemek ve bunun hızlandırılmış bir versiyonunu test etmek, laboratuvar örneklerinin hasar modunu saha örnekleriyle kimyasal ve fiziksel teknikler kullanarak karşılaştırmak şeklindedir. Bahsedilen hızlandırılmış testlerden biri de yorulma çatlak ilerlemesi testidir [22].

NR karışımlarında tek seferlik yüklemeler altında nadiren meydana gelen hasar, tekrarlı yüklemeler altında daha sık görülür [24]. Tekrarlı yük altında, çatlak yavaşça ilerleyerek mekanik yorulma sonucu yırtılmaya yol açar. NR için mekanik yorulma tahmini için iki yaklaşım bulunmaktadır: çatlak oluşumu ve çatlak büyümesi [25, 26]. Shangquan ve diğerleri, tek eksenli testlerde çatlak oluşum süresinin toplam yırtılma süresinin %90'ından fazla olduğunu belirtmişlerdir. Buna karşın, Choi ve Roland, tüm malzemelerde olduğu gibi kauçukta da başlangıçtaki kusurların yorulma ömrünü etkilediğini gözlemlemiştir [27]. Mars ve Fatemi, takviye edici dolgu maddesi parçacıklarının aglomerasyonunun başlangıç kusuru olarak ele alınabileceğini belirtmiştir [28]. Kusur boyutu, kullanılan KS'nin dispersiyon derecesine bağlıdır [29]. Bu çalışmada, RKS ile takviye edilmiş NR'nin servis ömrü ile N330 ve N550 tipi GKS ile takviye edilmiş NR numunelerinin servis ömrü incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. RKS takviyeli doğal kauçuk yorulma dayanımlarını bu kapsamda incelemiş bir çalışma yazarların bilgisi dahilinde yoktur. Kullanılan KS'lerin kauçuk içerisindeki dispersiyonlarının yorulma çatlak ilerleme hızları üzerindeki etkisi gösterilmiştir. KS'nin etkin yüzey alanının dispersiyona ve karışımın sertliğine olan etkileri ise dikkat çekici bir şekilde gözlemlenmiştir.

2. Matematiksel Model (Mathematical Model)

Kauçukta kırılma mekaniğinin ilk uygulaması, Rivlin ve Thomas tarafından geliştirilen yırtılma enerjisi kavramı ile başlamıştır ve bu kavram Eş. 1 ile ifade edilir [30].

$$T = - \left(\frac{dU}{da} \right)_1 \quad (1)$$

Bu denkleme göre, T yırtılma enerjisini, U ise test parçasında depolanan elastik enerjiyi temsil eder. a ise çatlak alanını belirtirken, l alt indisi bu türevin belli bir deplasmanda çatlak boyutunun sabit tutulduğu bir durumda alındığını gösterir.

Gent ve diğerleri, tekrarlı yüklemeler altında doğal kauçuk numunelerindeki yorulma çatlak ilerlemesini incelemiştir [31]. Bu çalışmada, her çevrimdeki çatlak büyümesinin, yırtılma enerjisinin karesiyle neredeyse orantılı olduğu tespit edilmiştir. Yırtılma enerjisi T ile ilgili çatlak ilerleme hızı, kauçuk karışımlarında Eş. 2 ile ifade edilen bir üstel denklemle tanımlanmaktadır.

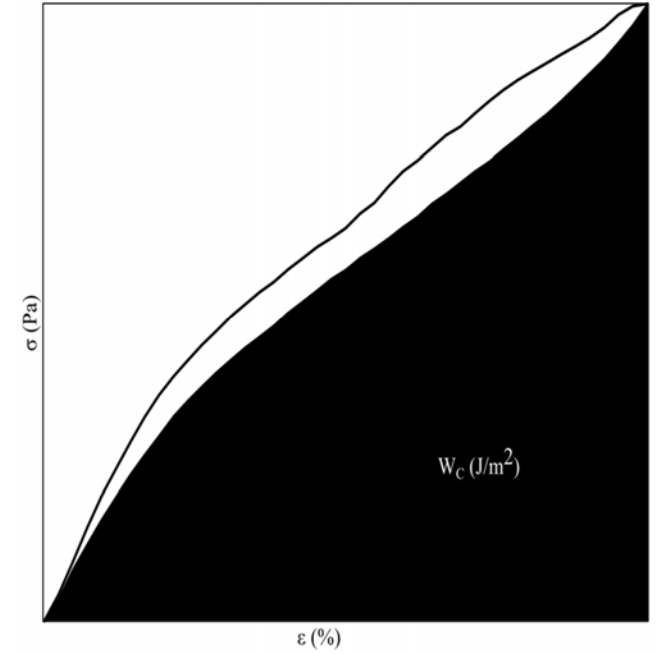
$$\frac{dc}{dn} = \alpha T^\beta \quad (2)$$

Burada dc , çatlak uzunluğundaki değişimi ve n , tekrarlı yüklemelerdeki tekrar sayısını ifade eder. α ve β , karışıma özgü sabitlerdir. Eş. 3'te W_C , gerinme enerjisi yoğunluğunu gösterir. Şekil 1, BS ISO 27727:2008 standardına göre vulkanize kauçukta yorulma çatlak ilerleme hızının ölçümü için kullanılan saf kayma numune geometrisinin problem tanımı için yeniden çizimidir [32]. C gerinmemin tekdüze olduğu bölgeyi; A , çatlak ucunun arkasındaki gerinme olmayan bölgeyi; B , karmaşık bir deformasyon ve gerinme durumunu temsil eder ve çatlak yayıldıkça D bölgesine doğru ilerler; D , B 'nin sınırına ulaşıncaya kadar sabit kalır.

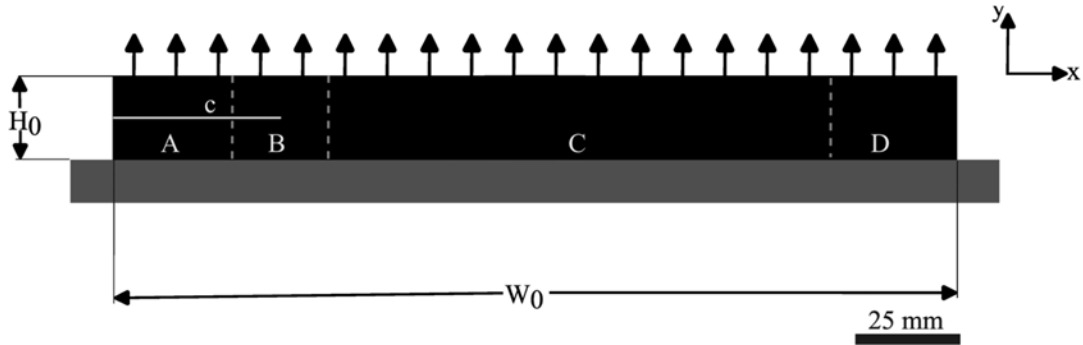
$$T = W_C H_0 \quad (3)$$

Gerinme enerjisi yoğunluğu, gerinme enerjisinin V hacmi ile bölünmesiyle elde edilir. Eş. 4'te belirtildiği ve Şekil 2'de gösterildiği gibi, yük boşaltma işlemi esnasında oluşan gerinme gerilim eğrisinin altındaki alan integral alınarak hesaplanır.

$$W_C = \frac{1}{V} \int F dx \quad (4)$$



Şekil 2. Gerinme enerjisi yoğunluğu (W_C) temsili ölçüm grafiği (Strain energy density (W_C))



Şekil 1. Çatlak ilerleme ölçümünde kullanılan saf kesme numunesi (Pure shear specimen used in crack growth measurement)

3. Malzemeler (Materials)

Araştırmada kullanılan örnek karışımlar, sırasıyla 100, 4, 2, 2, 1,4 ve 2,5 oranlarında NR, ZnO, S, Stearik Asit, TBBS hızlandırıcı ve 6PPD antioksidan içermekte ve bu karışımlara ek olarak RKS (ERA Çev. Tek. AŞ.'den temin edilmiştir), N330 (Omsk Carbon Group'tan temin edilmiştir) [33] ve N550 (Cabot Corporation'dan Sterling® SO [34] olarak temin edilmiştir) KS türleri eklenmiştir. N330 ve N550, yüzey alanlarının benzerliği nedeniyle RKS ile karşılaştırmalı analizler için seçilmiştir. Kullanılan KS'lerin yüzey alanı, kül içeriği ve pH değerleri gibi özellikleri, kauçuk yorulması üzerindeki etkileri açısından incelenmiş ve bu veriler Tablo 1'de sunulmuştur.

Numune hazırlama işlemi, 4 litrelik bir hazne ve 2,8 litre kullanışlı hacme sahip Werner & Pfeleiderer Banbury tipi kapalı karıştırma makinasında gerçekleştirilmiştir. Makinanın kafa sıcaklığı 70°C olarak ayarlanırken, karıştırma rotorunun hızı 55 dev/dk olarak belirlenmiştir. Bu parametreler, BS ISO 2393:2014 standardına uygun olarak hazırlanan NR örnekleriyle uyumlu olacak şekilde ayarlanmıştır [39]. Her karışım için, Tablo 2'de belirtilen farklı karıştırma süreleri dikkate alınarak tek aşamalı bir karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karbon siyahı konsantrasyonu, N550 ve RKS takviyeli bileşikler için %50, N330 takviyeli bileşikler için ise benzer sertlik elde etmek amacıyla %40 olarak belirlenmiştir. Bu seçim, GKS ile takviyeli bileşiklerde oluşabilecek en iyi ve en kötü yorulma çatlak ilerlemesi senaryolarını gözlemlemek ve RKS takviyeli bileşik ile bu senaryoları karşılaştırmak amacıyla yapılmıştır.

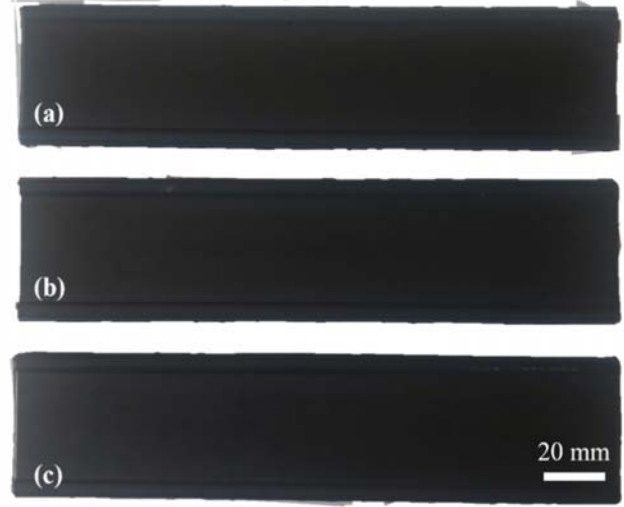
Her farklı kauçuk karışım için tek bir imalat yapıp yorulma numuneleri tek partiden kesilerek elde edilmiş en kötü dispersiyona sahip olması olası olan 120 s karıştırılmış N330, N550 ve RKS takviyeli numunelerin görselleri Şekil 3'te verilmiştir. Görseller arasında bir fark gözlemlenmemiştir, bu sebeple 100µm ve daha büyük aglomeralardan bahsedilemez [40]. Bu yöntem, karıştırma süresinin karbon siyahı dağılımı ve sonuç olarak numunelerin homojenliği üzerindeki etkisinin analiz edilmesine imkân tanımıştır. Böylece, karıştırma süresinin numunelerin yorulma çatlak ilerlemesine etkisinin değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, farklı karıştırma sürelerine tabi tutulan numuneler ayrı ayrı vulkanize edilmiştir. Bu metodoloji ile, karıştırma işleminin dispersiyon üzerindeki ve dispersiyonun yorulma çatlak ilerlemesi üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenebilmiştir.

Tablo 1. KS'nin dispersiyonu ve vulkanizasyonu etkileyen özellikleri (Properties affecting the dispersion and vulcanization of CB)

Özellik	N330	N550	RKS	Test Metodu
Kül İçeriği (%)	0,4	0,46	22,01	ASTM D1506-15[35]
İyot adsorpsiyonu (g/kg)	80	42	29,81	ASTM D1510-21[36]
pH	7 – 10	7 – 10	7,52	ASTM D1512-21[37]
BET NSA (m ² /g)	75	41,7	46,41	ASTM D6556-21[38]

Tablo 2. Numune karışımlarının parametreleri (Compound parameters)

NR Karışım Kodu	KS Tipi	KS Kütle Oranı (phr)	Karışım Süresi (s)	Karışım Sıcaklığı (°C)
N330600	N330	40	600	83
N330440	N330	40	440	83
N330280	N330	40	280	81
N330120	N330	40	120	72
N550600	N550	50	600	87
N550440	N550	50	440	84
N550280	N550	50	280	83
N550120	N550	50	120	78
RKS600	RKS	48	600	86
RKS440	RKS	48	440	83
RKS280	RKS	48	280	83
RKS120	RKS	48	120	76



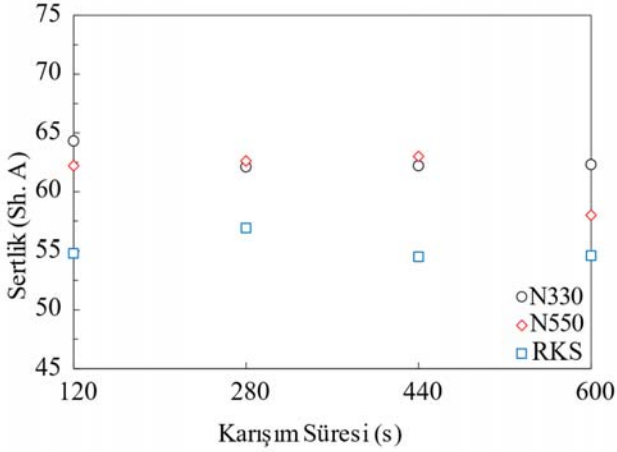
Şekil 3. (a) N330 (b) N550 (c) RKS takviyeli 120 s. karıştırılmış karışımların görselleri
(Visuals of (a) N330, (b) N550 and (c) rCB reinforced compounds)

Vulkanizasyon parametreleri, 140°C'de Gibitre Instruments hareketli kalıp reometresi kullanılarak ölçülmüş ve 2 mm kalınlığındaki numuneler, BS ISO 6502-1:2018 standardında belirtilen yaklaşık gerekli vulkanizasyon süreleri tablosuna göre hesaplanan optimum süre olan 't'_c(90) + 25 s' süreyle vulkanize edilmiştir [41].

4- Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

4.1. Sertlik Ölçümleri (Hardness Measurements)

Karışım sertlikleri, A tipi göstergeye sahip bir durometre kullanılarak ASTM D2240-15 standardına uygun olarak ölçülmüştür [42]. Durometre ile yapılan bu sertlik ölçümü, malzemenin yüzeyine uygulanan belirli bir kuvvet sonucunda yüzeyin ne kadar sıkıştığını belirleyen, karışımın mekanik özelliklerini değerlendirmek için kritik bir testtir. A tipi gösterge, orta seviye sertliğe sahip elastomerik malzemeler için kullanılmaktadır. Yorulma çatlak ilerlemesi testinde kullanılan numunelerin sertlik ölçümleri Şekil 4'te sunulmuştur.



Şekil 4. Numune karışımlarının sertlikleri
(Hardness of compound samples)

Genel olarak, her üç karbon siyahı tipi için karışım süresinin sertliği dikkate değer bir biçimde değiştirmedikleri görülmektedir. Klie vd'nin 45 ila 180 s karıştırdıkları numuneler üzerinden yaptıkları ölçümlerdeki bulgularında da buna paralel olarak karışım süresinin sertlik üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür [43].

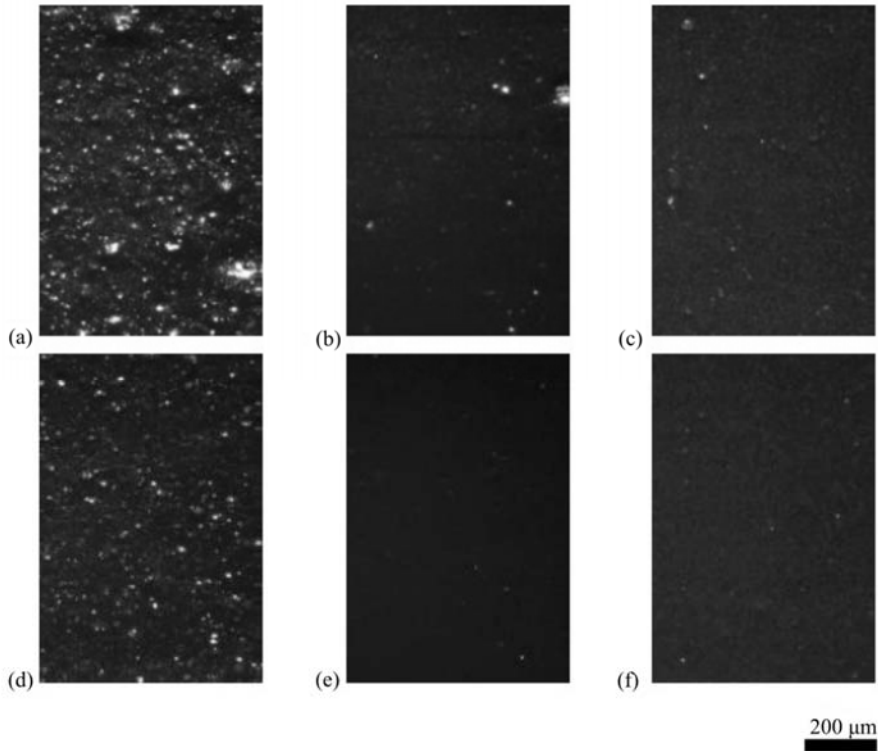
4.2. Dispersiyon Ölçümleri (Dispersion Measurements)

KS'nin dispersiyon derecesi, BS ISO 11345:2006 standardının E metoduna göre değerlendirilmiştir [44]. Her üç tipteki karbon siyahı kullanılarak, 120 s ve 600 s karıştırılarak hazırlanan numunelerin

dispersiyon derecesi ölçümleri Şekil 5'te verilmiştir. Karıştırma süresinin aynı tip karbon siyahlarıyla takviye edilen kauçuklarda dispersiyon derecesini artırması dolayısıyla süreyle homojen dağılım arasında doğru bir orantı beklenmiştir.

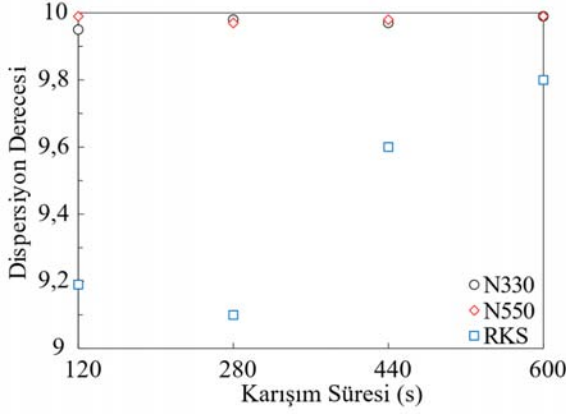
Şekil 5'deki görseller bu beklentiyi doğrular niteliktedir. RKS120'nin görselinin olduğu Şekil 5a'da, heterojen bir dağılım ve büyük parçacık yığınları göstermiştir. Bu da en düşük dispersiyon kalitesine işaret etmiştir. Şekil 5b'deki N330120 ve Şekil 5c'deki N550120 numunelerinin ise, RKS120'ye göre daha düşük parçacık yoğunluğuna ve daha az aglomerasiyona sahip olduğu görünmüştür. Bu, GKS tipinin RKS tipine göre daha iyi dispersiyon sağladığını düşündürmüştür. Ancak 120 saniye karıştırma süresi her iki GKS tipi örnek için de dispersiyonu optimize etmek için yeterli olmayabilir. Şekil 5d'de RKS600 numunesi, RKS120'ye göre daha homojen bir dispersiyon göstermiştir. Bu, karıştırma süresinin artırılmasının dispersiyon kalitesini önemli ölçüde artırabileceğini göstermiştir. Şekil 5e'deki N330600 ve Şekil 5f'deki N550600 numunelerinde de, partiküllerin kauçuk matrisinde oldukça homojen bir şekilde dağıldığı, parçacıkların neredeyse 100x büyütmeyle görülmez hale geldiği gözlemlenmiştir.

Karıştırma süresinin karbon siyahı dispersiyonuna olan etkisini ilk kez Dannenberg'in incelemeleri ortaya koymuştur [45]. Bu çalışmalar, karıştırma süresinin, karbon siyahının kauçuk matrisi içindeki dağılımını belirgin bir şekilde etkilediğini ve elde edilen dispersiyonun ışık geçirgenliği ölçüm teknikleriyle değerlendirmiştir. Ayrıca, Dannenberg karıştırma süresinin uzatılması ile dispersiyon sürecinin iyileştirilebileceği göstermiştir. Bizim çalışmalarımızda ise Şekil 6'da görülebileceği gibi, N550 ve N330 tipi karbon siyahları için Dannenberg'in bulgularına paralel bir farklılık gözlemlenmemişken, RKS tipi karbon siyahı için bu etkileşim açıkça gözlemlenmiştir.



Şekil 5. Dispersiyon derecesi ölçümlerinin yapıldığı örnek görseller: (a) RKS120, (b) N330120, (c) N550120, (d) RKS600, (e) N330600, (f) N550600

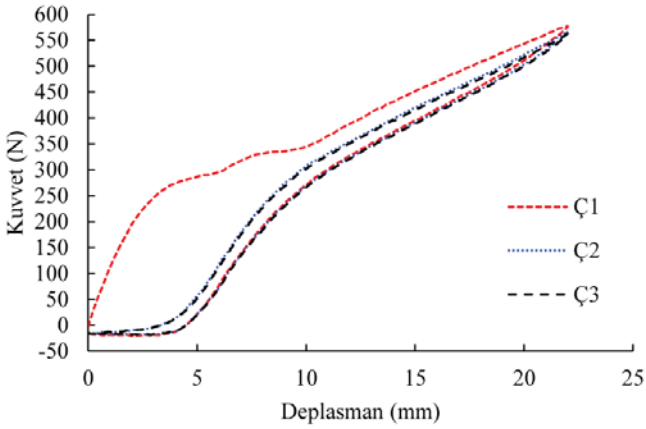
(Images where measurements of the dispersion rating were made: (a) rCB120, (b) N330120, (c) N550120, (d) rCB600, (e) N330600, (f) N550600)



Şekil 6. Karışımların dispersiyon dereceleri
(Compound dispersions)

4.3. Tekrarlı Testler Altında Gerilme Gevşemesi Davranışı (Stress Relaxation Behaviors Under Cyclic Testing)

Deformasyonun GKS dolgulu kauçuk materyaller üzerinde gerilme gevşemesi davranışına sebep olduğu bilinmektedir [46]. İlk deformasyon çevrimi esnasında tespit edilen başlangıç gerilme-gerinme ilişkisi, tekrar edilemez bir özgünlüğe sahiptir. Bununla birlikte, kauçuğun tekrarlanan deformasyon çevrimleri sonucunda, zaman içinde sabit veya denge bir gerilme-gerinme ilişkisine yakınsar. RKS dolgulu numunelerde de bu durum Şekil 7'de gösterildiği şekilde gözlemlenmiştir



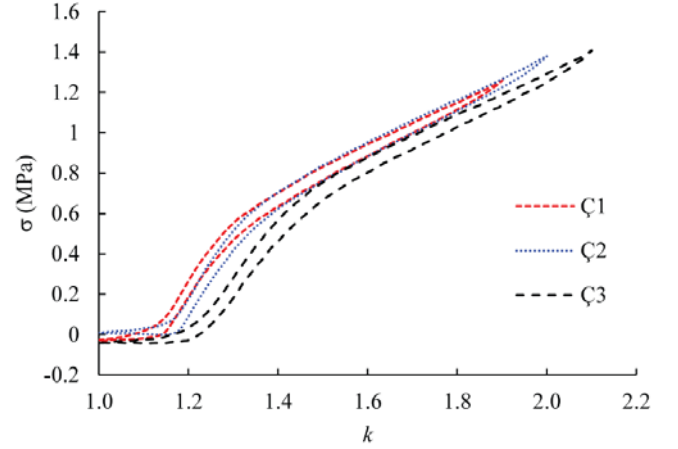
Şekil 7. RKS600 örneklerine ait, geri dönüştürülmüş karbon siyahı (RKS) ile güçlendirilmiş malzemelerin, 1. (Ç1), 2. (Ç2) ve 3. (Ç3) çevrimleri boyunca elde edilen kuvvet-deplasman eğrileri.
(Force-displacement curves for the RKS600 samples, which are recycled carbon black (rCB) reinforced compounds, during cycle 1 (C1), cycle 2 (C2), and cycle 3 (C3))

Düşünceli ve Drozdov'un karbon siyahı dolgulu elastomerler için karışık deformasyon programını içeren üç döngüsel test ile yaptıkları deneylerdeki gözlemlere benzer şekilde, RKS katkılı 600 s karıştırılan numuneye test yapılmış, sonuçta gerilme uzama oranı (k) grafiği elde edilmiştir [47]. Burada da gerilme gevşemesi davranışı, enerji sönmüleme, histerisiz döngüsü gözlemlenmiş ve Şekil 8'de $\sigma - k$ grafiği üzerinde gösterilmiştir

4.4. Yorulma Çatlak İlerlemesi (Fatigue Crack Growth)

Yorulma çatlak ilerlemesi testlerinde, her karışım reçetesi sonucu farklı gerinme değerlerinde yürütülen mekanik testler için üç tekrar

numune kullanılmıştır. Stabil çatlak ilerlemesi [48] göstermeyen deneyler göz ardı edilmiş, bu nedenle ilgili numuneler analiz dışı tutularak örneklem sayısı azaltılmıştır.



Şekil 8. RKS600 örneklerine ait, geri dönüştürülmüş karbon siyahı (RKS) ile güçlendirilmiş malzemelerin, 1. (Ç1), 2. (Ç2) ve 3. (Ç3) çevrimleri boyunca elde edilen gerilme-uzama oranı (k) eğrileri.
(Stress vs. elongation ratio (k) curves for the RKS600 samples, which are recycled carbon black (rCB) reinforced compounds, during cycle 1 (Ç1), cycle 2 (Ç2), and cycle 3 (Ç3))

Yorulma çatlak ilerleme hızı, BS ISO 27727:2008 kauçukta yorulma çatlak ilerlemesi hızının ölçülmesi amacıyla oluşturulan standarttan alınan 200 x 20 x 2 mm'lik numuneler üzerinden ölçülmüştür [32]. Ancak, başlangıçtaki çatlak boyutu (c), Wang vd'nin, H_0 'ın en az iki katı olması gerektiğini belirttikleri çalışmalarına dayanarak 40 mm olarak seçilmiştir [49]. Tekrarlı testler başlamadan önce, başlangıç çatlak olmayan numuneler, aynı gerinme seviyelerine sahip iki kondisyonlama ve bir ölçüm çevrimi için statik testlere tabi tutulmuştur. Daha sonra, numunelerin yağlanmış jilet kullanılarak başlangıç çatlakları oluşturulmuştur. Testler, MTS 831.10 elastomer test sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve %0'dan %80'e gerinme altında 10000 sinüzoidal çevrim boyunca çatlak ilerlemesi Sony HDR-CX115 CMOS kamera ile kaydedilip Şekil 9'da gösterilmiştir. Mixilab video-fotoğraf yazılımı, videolardan ekran görüntüsü almak için kullanılmıştır. Image-J Fiji ise, BS ISO 27727:2008 standardı gereği anlık çatlak uzunluğu ölçmek ve yorulma çatlak ilerlemesi ile yorulma enerjisi arasındaki ilişkiyi belirlemek için görüntü işleme kullanılmıştır. %90 ve %100 gerinme seviyeleri için aynı prosedür uygulanmıştır. FLIR-taşınabilir CAT S60 telefon kızılötesi kamerası, numunelerin test sırasında yüzey sıcaklığında polimer zincirlerin davranışına bağlı olarak ani bir artış olup olmadığını kontrol etmek amacıyla termal görüntüleme için kullanılmıştır.

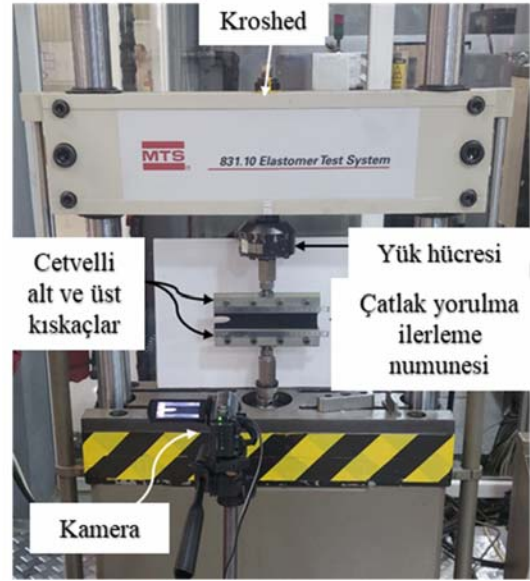
Şekil 10'da, RKS280 numunesinin %80 gerinme koşulunda yorulma çatlak ilerlemesinin fotoğrafları sunulmuştur. Şekil 10a'de, numune 1. çevrimde ve $c=39,86$ mm; Şekil 10b'de numune 1000. çevrimde ve $c=41,85$ mm; Şekil 10c'de numune 5000. çevrimde ve $c=46,28$ mm; Şekil 10d'de ise numune 10000. çevrimde ve $c=50,09$ mm olarak ölçülmüştür. Şekil 11, RKS440 numunesinin %100 gerinme seviyesinde ve 9500. çevrimde ölçülen yüzey sıcaklığını göstermektedir. Test süresince en fazla ısınan bölge bu alandır ve yüzey sıcaklığı hiçbir testte 40°C'yi geçmemiştir.

Şekil 12'de, her karışım parametresi için çevrim sayısının fonksiyonu olarak görüntü işleme ile elde edilen yorulma çatlak ilerlemesi grafikleri çizilmiştir. Ek olarak, hesaplanan eğimler Tablo 4'te listelenmiştir. Şekil 12a'da görüldüğü üzere, 120 s karıştırılmış numuneler için, N330 ve N550 ile takviyeli numuneler benzer ve daha

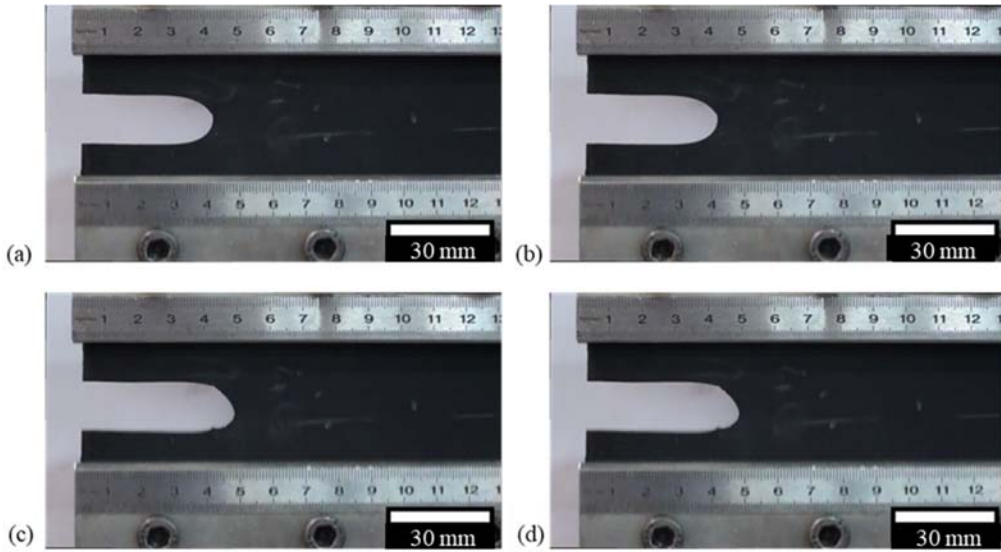
yatay yorulma çatlak ilerleme eğrilerine sahipken, RKS takviyeli numune daha dik bir yol izleme eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın, N330 ve N550 ile takviye edilmiş karışımlar benzer dispersiyon derecelerine sahipken, RKS ile takviye edilmiş karışımlar aynı süre karıştırılan denklere kıyasla çok daha düşük dispersiyon derecelerine sahip olduğu bilinmektedir. Benzer şekilde, Şekil 12b'de 280 s karıştırılmış numuneler karşılaştırılabilir benzerliklere ve farklılıklara sahiptir. N330 ile takviye edilmiş numunenin yorulma çatlak ilerleme eğrisi N550'ninkine göre 1,2 kat daha diktir, ancak RKS takviyeli numunenin eğrisi yaklaşık olarak 2 kat daha dik eğime sahiptir. Şekil 12c, 440 s karıştırılmış numunelerin yorulma çatlak ilerlemesini gösterir. Eğrilerin eğimleri azalmakla birlikte RKS ile takviye edilmiş bileşiğin yorulma çatlak ilerleme eğrisi, N330 ve N550 ile takviye edilmiş numunelere kıyasla 2 kat diktir. Son olarak, tüm 600 s karıştırılmış numuneler değerlendirilmiştir. Şekil 12d'de görüldüğü üzere, 600 s karıştırıldığında tüm numunelerin çatlak ilerleme eğrileri üst üste gelmiştir. 600 saniye karışım süresi ile RKS takviyeli karışımın dispersiyon derecesi 9,8 olarak N330 ve N550 takviyeli numunelerinkine yaklaşmasına binaen eğimin düşmesi açıklanabilir. Şekil 12 ve Tablo 4'ten elde edilen verilere göre, N330 ve N550 takviyeli karışımlar, karışım süresine bağlı olarak benzer yorulma direncine sahipken, RKS ile takviye edilmiş karışımlar daha hızlı yorulma çatlak ilerlemesi sergilemiş olup daha düşük dispersiyon derecesinin bu davranışta etkili olduğu yorumlanmıştır. 600 saniye karışım süresinde, RKS takviyeli karışımın dispersiyon kalitesi 9,8 derecesine artarak diğer numunelere yaklaşmıştır. Bu da tüm numunelerin yorulma çatlak ilerleme eğrilerinin benzeşmesine ve Tablo 3'te gösterildiği gibi çatlak uzunluklarının deney sonunda benzer olmasına yol açmıştır.

N330440, RKS440, N330600 ve RKS600 numuneleri, %90 ve %100 gerinme oranlarında ve 5Hz frekansla test edilmiş, ve bu testler sonucunda elde edilen yorulma çatlak ilerlemesi ile yorulma enerjisi arasındaki ilişki Şekil 13'te log-log grafikte gösterilmiştir. Hem GKS hem de RKS ile takviye edilmiş numunelerin yorulma performansları değerlendirilmiş, ve elde edilen β üstel değerleri Tablo 5'te sunulmuştur. Tablo 5, 440 ve 600 saniye karışım sürelerinde RKS ve N330 ile takviye edilmiş NR bileşikler için Eş. 2 β değerlerini sunmaktadır. N330 takviyeli numuneler için, 5000 ve 10000 çevrimlerde β değerleri sırasıyla 2,57 ve 2,58 (440 s karıştırılmış) ile 2,67 ve 2,51 (600 s karıştırılmış) olarak gözlemlenmiştir ki bu aralık,

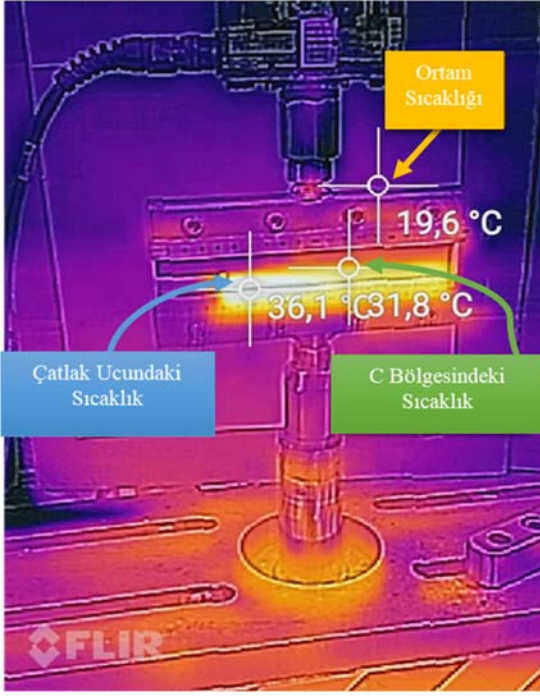
literatürdeki 2,08-2,68 değerleri ile uyumludur ve mevcut çalışmaların doğrular niteliktedir [24], [50]. RKS ile takviye edilmiş numunelerde ise, β değerleri, 440 ve 600 saniye karışım süreleri için 5000 çevrimde 3,83 ve 3,95, 10000 çevrimde ise 4,17 ve 3,49 olarak sırasıyla bulunmuştur. Çevrim sayısı ya da karışım süresi etkileri belirgin bir trend olarak gözlemlenmemiştir. Bu sonuçlar, RKS takviyesinin N330 takviyesine kıyasla farklı mekanik davranış sergilediğini, yorulma çatlak ilerlemesine direncinin daha düşük olduğunu göstermektedir. Literatürde RKS takviyeli numuneler için bu tür bir karşılaştırmaya rastlanmamıştır. Böylece, bu çalışma, RKS ile takviyeli numuneler üzerine yapılan araştırmalar için önemli bir referans noktası oluşturmuş ve bu yeni takviye tipinin kapsamlı anlaşılmasına katkıda bulunmuştur. Bu bulgular, RKS takviyesinin NR bileşiklerinin performansını artırmada ve özel uygulamalarda kullanılma potansiyelini ortaya koymaktadır. Geri dönüştürülmüş malzeme kullanımı zorunlu olan regülasyonlar ile karşılaştığında malzeme performans değerleri için kaynak meydana gelmiştir.



Şekil 9. Test kurulumu (Test setup)



Şekil 10. 280 s karıştırılmış RKS takviyeli numunenin %80 gerinmede yorulma çatlak ilerlemesi, (a) 1. çevrimde, (b) 1000. çevrimde, (c) 5000. çevrimde, (d) 10000. çevrimde (Fatigue crack growth at 80% strain for the 280 s mixed rCB-reinforced sample. (a) in the 1st cycle, (b) in the 1000th cycle, (c) in the 5000th cycle, (d) in the 10000th cycle.)

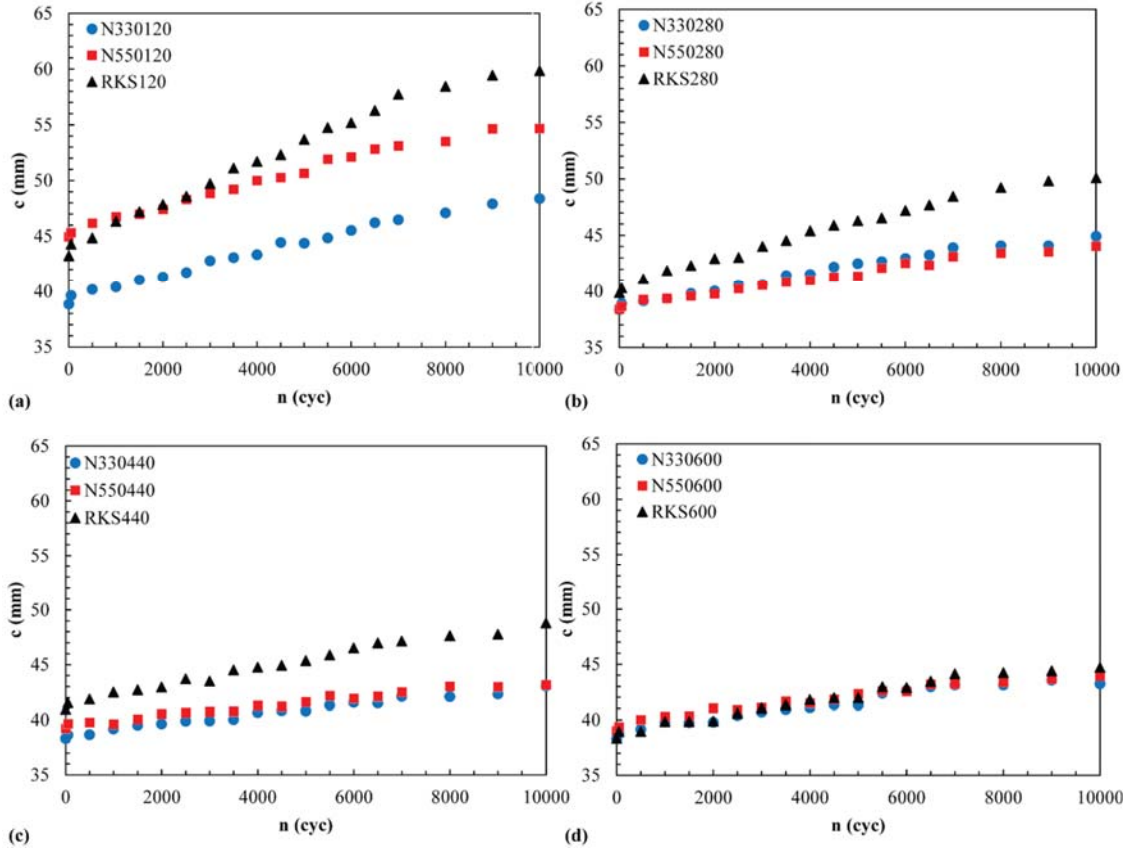


Şekil 11. 440 s karıştırılmış RKS takviyeli numunenin 9500. çevrimdeki yüzey sıcaklığı
(Surface temperature of the 440 s mixed rCB-reinforced sample at the 9500th cycle.)

Tablo 3. 600 s karıştırılan numunelerin 10000 çevrim sonunda çatlak uzunlukları
(Crack length in samples mixed for 600 seconds after 10000 cycles)

NR Karışım Kodu	c (mm)
N550	43,9
N330	43,2
RKS	44,7

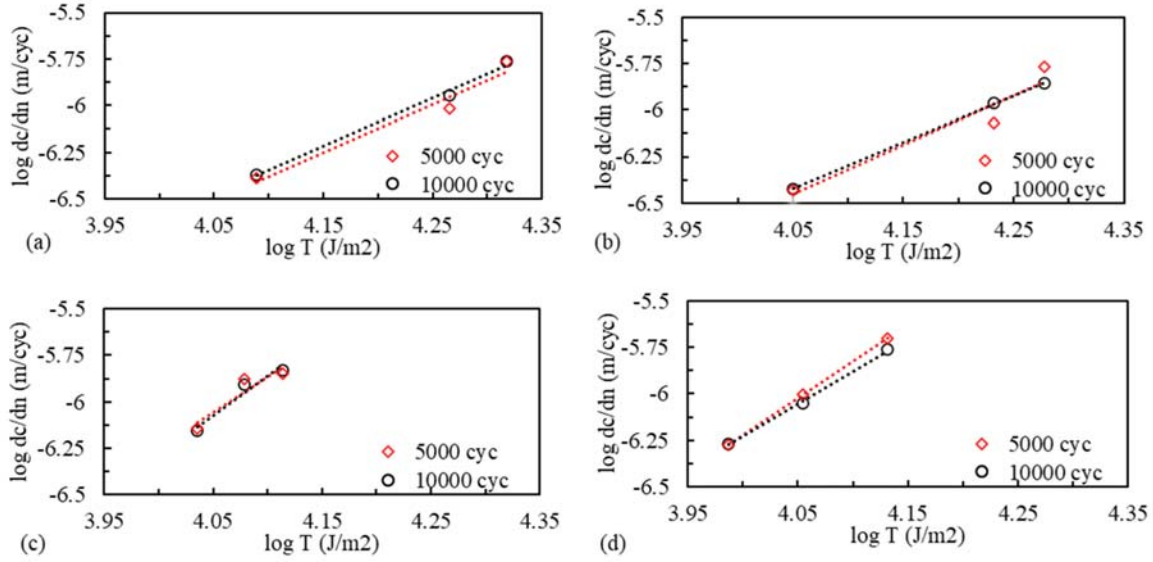
Sonuç olarak, N330, N550 ve RKS, yüzey alanları, kül içeriği ve pH değerleri açısından detaylı bir şekilde incelenmiştir. 120 s, 280 s, 440 s ve 600 s karıştırma süreleri kullanılarak sekiz GKS ve dört RKS takviyeli karışımdan numune üretilmiş ve bunların dispersiyon dereceleri ile sertlik değerleri ölçülmüştür. RKS numunelerinde dispersiyon derecesinin lineer bir şekilde 280 s ve sonrasında iyileştiği gözlemlenmiştir. İlk çatlak açılmamış numunelerden elde edilen kuvvet-deplasman eğrileri üzerinden gerinme enerji yoğunlukları hesaplanmıştır. Daha sonra, bu karışımların yorulma çatlak ilerlemesi %80 gerinme seviyesinde test edilerek dc/dn oranlarının grafikleri çizilmiştir. 440 s ve 600 s karıştırılmış RKS takviyeli bileşikler ve benzer dispersiyon derecelerine sahip N330 takviyeli bileşiklerin yorulma çatlak ilerlemesi oranları %90 ve %100 gerinme seviyelerinde test edilmiş ve bu testlerin sonuçlarına dayanarak, yorulma çatlak ilerlemesi oranları, yırtılma enerjisi T 'nin bir fonksiyonu olarak logaritmik-logaritmik ölçekte gösterilmiştir. β malzeme sabitleri ise 5000 ve 10000 çevrimlik test sonuçlarına dayanarak hesaplanmıştır.



Şekil 12. Yorulma çatlak ilerlemesi (%80 gerinme): (a) 120 s karıştırılmış numuneler, (b) 280 s karıştırılmış numuneler, (c) 440 s karıştırılmış numuneler, (d) 600 s karıştırılmış numuneler
(Fatigue crack growth at $\varepsilon = 0.8$: (a) samples mixed for 120 s, (b) samples mixed for 280 s, (c) samples mixed for 440 s, (d) samples mixed for 600 s.)

Tablo 4. Karıştırma süresinin RKS, N330 ve N550 ile takviyeli numunelerin dc/dn (m/cyc) eğimine etkisi (%80 gerinme)
(The effect of mixing time on the dc/dn (m/cyc) slope of samples reinforced with rCB, N330, and N550 at $\varepsilon = 0.8$)

Karıştırma Süresi	120 s	280 s	440 s	600 s
N550	1019×10^{-9}	$565 \times 10^{-9} \times 10^{-9}$	402×10^{-9}	474×10^{-9}
N330	951×10^{-9}	653×10^{-9}	448×10^{-9}	526×10^{-9}
RKS	1734×10^{-9}	1051×10^{-9}	761×10^{-9}	654×10^{-9}

**Şekil 13.** Yorulma çatlak ilerleme hızları (dc/dn), yırtılma enerjisi (T) fonksiyonu olarak (a) N330 takviyeli 440 s karıştırılmış numune, (b) N330 takviyeli 600 s karıştırılmış numune, (c) RKS takviyeli 440 s karıştırılmış numune, (d) RKS takviyeli 600 s karıştırılmış numune için çizilmiştir (Fatigue crack growth rates (dc/dn) plotted as a function of tearing energy (T) for (a) N330-reinforced 440 s mixed sample, (b) N330-reinforced 600 s mixed sample, (c) rCB-reinforced 440 s mixed sample, (d) rCB-reinforced 600 s mixed sample)**Tablo 5.** 440 s ve 600 s Karıştırma Sürelerine Sahip RKS ve N330 Takviyeli NR Bileşikler için β Değerleri
(β values for NR compounds reinforced with RKS and N330 with mixing times of 440 s and 600 s)

KS Tipi	Çevrim Sayısı	440 s Karıştırılmış	600 s Karıştırılmış
N330	5000	2,57	2,67
N330	10000	2,58	2,51
RKS	5000	3,83	3,95
RKS	10000	4,17	3,49

5. Sonuçlar (Conclusions)

Karışımların dispersiyon kalitesi, takviye edici dolguların dağılımının yanı sıra, kauçuk matrisindeki homojenliği de doğrudan etkilemektedir. Bu bağlamda, RKS takviyeli NR karışımları üzerinde yapılan analizler, karıştırma süresinin bu dolguların dispersiyonu üzerindeki etkisini belirgin bir şekilde ortaya koymuştur. RKS'nin, GKS takviyeli numunelere kıyasla, özellikle uzun karıştırma sürelerinde daha yüksek bir dispersiyon kalitesine ulaşma eğilimi, bu malzemenin özel kullanım alanları için önemli potansiyeller sunabileceğini işaret etmektedir.

Karıştırma süresi ve dolgu maddesi cinsi gibi değişkenlerin yorulma çatlak ilerlemesi üzerindeki etkisi, bu çalışmada derinlemesine incelenmiştir. Karışım süresinin artışı ile RKS takviyeli numunelerin yorulma çatlak ilerleme oranları düşmüş, bu da RKS'nin takviye edici dolgu maddesi olarak NR bileşiklerinin mekanik performansını artırma potansiyelini ortaya koymuştur. Ayrıca, literatürle uyumlu β değerlerinin bulguları, mevcut çalışmaların doğruluğunu ve RKS takviyesinin NR karışımlarında kullanılabilirliğini desteklemektedir.

Sonuç olarak, RKS'nin yüksek kül içeriği ve farklı yüzey alanı özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, bu çalışmada elde edilen veriler, RKS'nin kauçuk endüstrisinde bir takviye maddesi olarak potansiyel kullanımı için bir temel oluşturmaktadır. GKS ile karşılaştırıldığında, RKS'nin belli oranlarda kullanımı, sürdürülebilirlik ve ekonomik açıdan avantajlar sağlamaktadır. Yorulma çatlak ilerlemesi üzerindeki etkisi, özellikle uzun karıştırma sürelerinde, daha homojen bir dispersiyon ve dolayısıyla daha iyi mekanik özellikler sunmaktadır. Gelecek çalışmalarda dispersiyon derecesinin artırılmasına odaklanılacaktır. RKS'lerin yüzey aktivitesi, kül içeriğinin azaltılmasıyla artırılabilir ve bu da, dispersiyonun iyileştirilmesine katkıda bulunabilir. Yorulma çatlak ilerlemesi sürecinin zamana bağlı olması sebebiyle, kristalleşmeyen bir kauçuk türü olan stiren-bütadien kauçuğu (SBR) kullanılabilir. RKS takviyeli SBR için böyle bir çalışma henüz yapılmamıştır. Bir kauçuk bileşenin tasarımında, yırtılma enerjisi ve çatlak büyüme oranının karşılaştırılması, en iyi kauçuğu seçmek ve yorulma ömrünü optimize etmek amacıyla çeşitli kauçuk karışımlarının geliştirilmesine karar verilmesine olanak tanıyabilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Angst Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler Firması'nda yürütülen çekme ve yorulma çatlak ilerlemesi deneylerindeki yardımlarından dolayı Arda Gürarda'ya teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- Donnet J. B., Custodero E., Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers, The Science and Technology of Rubber, Elsevier Inc., 383-416, 2013.

2. Bokobza L., Natural rubber nanocomposites: A review, *Nanomaterials*, 9 (1), 1-12, 2019.
3. Robertson C. G., Hardman N. J., Nature of carbon black reinforcement of rubber: Perspective on the original polymer nanocomposite, *Polymers*, 13 (4), 1-28, 2021.
4. Limper A. (Andreas), *Mixing of rubber compounds*, Hanser Publishers, 2012.
5. Global Precipitated Silica Market Overview, Jul. 2019, <https://industry-experts.com/verticals/chemicals-and-materials/precipitated-silica-a-global-market-overview> (Erişim Tarihi: 29 Mar. 2023).
6. Fumed silica market-growth, trends, Covid-19 impact, and forecasts (2023-2028), <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/fumed-silica-market>. Erişim Tarihi 29 Mar. 2023.
7. Robertson C. G., Hardman N. J., Nature of carbon black reinforcement of rubber: Perspective on the original polymer nanocomposite, *Polymers*, 13 (4), 1-28, 2021.
8. Farida E., Bukit N., Ginting E. M., Bukit B. F., The effect of carbon black composition in natural rubber compound, *Case Studies in Thermal Engineering*, 16, 2019.
9. Kim J. H., Jeong H. Y., A study on the material properties and fatigue life of natural rubber with different carbon blacks, *International Journal of Fatigue*, 27 (3), 263-272, 2005.
10. Omnès B., Thuillier S., Pilvin P., Grohens Y., Gillet S., Effective properties of carbon black filled natural rubber: Experiments and modeling, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39 (7), 1141-1149, 2008.
11. Kenneth Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188, 3-9, 2001.
12. Donnet J.-B., Bansal R. C., Wang M.-J., *Carbon black: science and technology*, Dekker, 1993.
13. Dwivedi C., Manjare S., Rajan S. K., Recycling of waste tire by pyrolysis to recover carbon black: Alternative & environment-friendly reinforcing filler for natural rubber compounds, *Composites Part B: Engineering*, 200, 2020.
14. ASTM Standard D1765-22 Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products, 2022.
15. Sridharan H., Chanda J., Ghosh P., Mukhopadhyay R., Mixing time influence on fatigue crack growth in a carbon black-filled natural rubber vulcanizate, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 36 (2), 115-130, 2020.
16. Chittella H., Yoon L. W., Ramarad S., Lai Z. W., Rubber waste management: A review on methods, mechanism, and prospects, *Polymer Degradation and Stability*, 194, 2021.
17. Williams P. T., Pyrolysis of waste tyres: A review, *Waste Management*, 33 (8), 1714-1728, 2013.
18. Costa S. M. R., Fowler D., Carreira G. A., Portugal I., Silva C. M., Production and Upgrading of Recycled Carbon Black from the Pyrolysis of End-of-Life Tires, *Materials*, 15 (6), 2022.
19. Balbay S., Effects of recycled carbon-based materials on tyre, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 22 (6), 1768-1779, 2020.
20. Bijina V., Jandas P. J., Joseph S., Gopu J., Abhitha K., John H., Recent trends in industrial and academic developments of green tyre technology, *Polymer Bulletin*, 80 (8), 8215-8244, 2023.
21. Jovičić M. et al., Effects of recycled carbon black generated from waste rubber on the curing process and properties of new natural rubber composites, *Polymer Bulletin*, 80 (5), 5047-5069, 2023.
22. Pannikottu A., *Service Life Prediction of Rubber Parts Used in Engineering Applications-Case Studies*, 1997.
23. BS ISO 2230-2002 Rubber products-Guidelines for storage, 2002.
24. Kaang S., Jin Y. W., Huh Y. il, Lee W. J., Im W. Bin, A test method to measure fatigue crack growth rate of rubbery materials, *Polymer Testing*, 25 (3), 347-352, 2006.
25. Mars W., Fatemi A., A literature survey on fatigue analysis approaches for rubber, *International Journal of Fatigue*, 24 (9), 949-961, 2002.
26. Tee Y. L., Loo M. S., Andriyana A., Recent advances on fatigue of rubber after the literature survey by Mars and Fatemi in 2002 and 2004, *International Journal of Fatigue*, 110, 115-129, 2018.
27. Choi I. S., Roland C. M., Intrinsic Defects and the Failure Properties of cis-1,4-Polyisoprenes, *Rubber Chemistry and Technology*, 69 (4), 591-599, 1996.
28. Mars W. V., Fatemi A., Nucleation and growth of small fatigue cracks in filled natural rubber under multiaxial loading, *Journal of Materials Science*, 41 (22), 7324-7332, 2006.
29. Hamed G. R., Al-Sheneper A. A., Effect of carbon black concentration on cut growth in NR vulcanizates, 2003.
30. Rivlin R. S., Thomas A. G., *Rupture of Rubber. I. Characteristic Energy for Tearing*, 1953.
31. Gent A. N., Lindley P. B., Thomas A. G., Cut growth and fatigue of rubbers. I. The relationship between cut growth and fatigue, *Journal of Applied Polymer Science*, 8 (1), 455-466, 1964.
32. BS ISO 27727:2008 Rubber, vulcanized— Measurement of fatigue crack growth rate, 2008.
33. Omsk Carbon Group Carbon Black Safety Data Sheet, <https://en.omskcarbongroup.com/docs/safety/en/doc1.pdf> (Erişim Tarihi: 05 Apr. 2024).
34. STERLING® SO carbon black Product Data Sheet, <https://www.cabotcorp.com/~media/product-documents/datasheets/datasheet-sterling-sopdf.pdf>. Erişim Tarihi: 05 Apr. 2024.
35. ASTM Standard D1506-15 Standard Test Methods for Carbon Black-Ash Content 1, 2015.
36. ASTM Standard D1510-21 Standard Test Method for Carbon Black-Iodine Adsorption Number 1, 2021.
37. ASTM Standard D1512-21 Standard Test Methods for Carbon Black-pH Value, 2021.
38. ASTM Standard D6556-21 Standard Test Method for Carbon Black-Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption 1, 2021.
39. BS ISO 2393-2014 Rubber test mixes-Preparation, mixing and vulcanization-Equipment and procedures, 2015.
40. Grunert F., Analytical method development to predict in-rubber dispersibility of silica, 2018, https://ris.utwente.nl/ws/portalfiles/portal/77145418/PhD_Thesis_Grunert.pdf. Erişim Tarihi: 05 Apr. 2024.
41. BS ISO 6502-1:2018 Rubber-Measurement of vulcanization characteristics using curemeters, 2020.
42. ASTM Standard D2240-15 Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness, 2015.
43. Klie B., Teich S., Haberstroh E., Giese U., New Method for Evaluating Rubber Mixing Quality by means of alternative Representation of the Fingerprint Chart, 2015, www.kgk-rubberpoint.de.
44. BS ISO 11345:2006 Rubber-Assessment of carbon black and carbon black/silica dispersion-Rapid comparative methods, 2006.
45. Dannenberg E. M., Carbon black dispersion and reinforcement, 1952.
46. Mullins L., Softening of rubber by deformation, 1969.
47. Dusunceli N., Drozdov A. D., Fading memory of deformation history in carbon black-filled thermoplastic elastomers, *Polymer Testing*, 58, 1-12, 2017.
48. Tsunoda K., The Role of Visco-elasticity on the Crack Growth Behaviour of Rubber, 2001.
49. Wang M.-J., Morris M., *Rubber Reinforcement with Particulate Fillers*, 2021.
50. Tunnicliffe L. B., Fatigue crack growth behavior of carbon black-reinforced natural rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 94 (3), 494-514, 2021.

