

Progettazione degli esperimenti che combinano i componenti della miscela con i fattori di processo.

Esempio applicativo di metodologie statistiche per l'ottimizzazione di una formulazione, con simultanea ottimizzazione dei parametri di processo che forniscono la massima risposta.

Mark J. Anderson e Patrick J. Whitcomb - Stat-Ease, Inc. - Mark@StatEase.com
Traduzione a cura di Maria Pia D'Ambrosio - <http://www.sixsigmain.it/>

La strategia tipica per il design of experiments (DOE) nell'industria chimica è:

1. la buona messa a punto della formulazione attraverso il design delle miscele¹.
 2. l'ottimizzazione del processo con il factorial design ed il response surface design².
- Generalmente questi due step sono di solito trattati separatamente dai chimici e dagli ingegneri chimici, rispettivamente. Tuttavia, le interazioni tra le variabili relative alla composizione ed i fattori di processo non possono essere scoperte tramite questo metodo semplicistico. In questo articolo viene mostrato come condurre un esperimento completo, che combini i componenti della miscela con i fattori di processo, in un "crossed" design.

Un caso relativamente semplice

Per illustrare come condurre un "crossed" design miscela-processo, viene presentato un caso relativamente semplice illustrato nel testo "Experiments with Mixtures" di Cornell³. (questo libro fornisce una grande vastità di dettagli statistici sul design of experiments per le miscele e combinazione di componenti della miscela con i fattori di processo.)

Il caso in oggetto coinvolge tre plastificanti vinilici (X_1 , X_2 , X_3), in combinazione con due livelli ciascuno con un primo fattore di processo Velocità di estrusione (Z_1), e con un secondo fattore di processo Temperatura di essiccazione (Z_2).

Molti altri componenti rientrerebbero nella formulazione di un vinile (stabilizzanti, lubrificanti, agenti essiccanti e resine), ma le percentuali di tutti questi componenti definiti non-plastificanti sono state mantenute fisse durante tutto l'esperimento, in modo da essere considerati come non-fattori.

La Figura 1 mostra un'immagine del crossed design. I triangoli rappresentano le singole miscele, che devono essere ripetute nelle quattro combinazioni dei fattori di processo (Z_1 e Z_2).

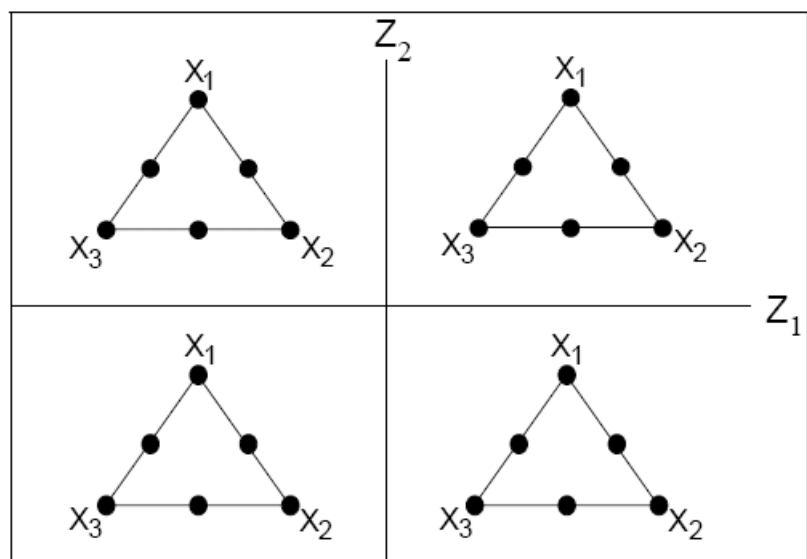


Figura 1. Crossed Design Miscela-Processo

La scala sui diagrammi della miscela si estende da zero ad uno, in funzione delle proporzioni relative dei tre plastificanti. I vertici rappresentano le composizioni dei componenti puri (X_1 , X_2 e X_3).

Le composizioni binarie (0.5/0.5, combinazioni di due plastificanti qualsiasi) si trovano nei punti nel mezzo dei lati sul triangolo. Lo spazio interno del triangolo, vuoto in questo caso, rappresenta le composizioni ternarie. Questi punti sui diagrammi della miscela provengono da un progetto sperimentale standard denominato "simplex lattice" .

Questi design possono essere creati in funzione del grado del polinomio che si desidera adattare: lineare (primo grado), quadratico (secondo grado) o cubico (terzo grado). L'esperimento sulla formulazione vinilica è stato creato con un simplex lattice di secondo grado, scoprendo così qualsiasi **interazione a due componenti** fra i plastificanti.

Se si sceglie questo design per lavoro sperimentale, viene raccomandato di aumentare il design con una composizione ternaria denominata "centroide". I risultati di questa composizione ternaria, aiuteranno ad identificare i problemi potenziali connessi con il lack of fit (mancanza di adattamento) nel modo quadratico.

La tabella 1 (allegata alla fine di questo articolo) mostra il design sperimentale in termini di livelli codificati di fattore:

- . Per i componenti della miscela da 0 a 1, dal minimo al massimo, rispettivamente
- . Per i fattori di processo da -1 a +1, dal livello più basso al livello più alto, rispettivamente

Per i motivi di riservatezza, gli sperimentatori non hanno rivelato le unità reali delle misure delle variabili, ma questo non è importante per la comprensione dello studio in oggetto. Tutti i calcoli in ogni caso saranno effettuati nella forma codificata.

Gli sperimentatori hanno misurato gli effetti di queste variabili sullo spessore (risposta) di una rivestimento del sedile di un' auto.

Sempre per i motivi di riservatezza, i risultati sono stati riadattati e nessuna unità di misura è stata quindi riportata, ma i risultati presentati rimangono comunque comprensibili.

Tutte le prove sperimentali sono state replicate per guadagnare efficacia statistica, e sono state condotte 48 prove sperimentali (6 composizioni, con 4 combinazioni dei fattori di processo, ripetute 2 volte).

Nella tabella 1, le repliche sono mostrate come due colonne ed ogni combinazione miscela-processo è indicata come unica riga elencata in un ordine standard.

Tuttavia, l'esperimento reale è stato completamente randomizzato, per assicurarsi contro eventuali fattori non controllati, come la degradazione del materiale, l'usura della macchina, i cambiamenti ambientali e simili. La randomizzazione è un elemento essenziale di un buon design statistico.

Generazione del modello matematico

Gli sperimentatori volevano ottenere un migliore controllo dello spessore del rivestimento (variabile dipendente o risposta). I risultati desiderati dipendono dal modello dell' automobile. Ad esempio, i sedili con ricoprimento vinilico più spesso potrebbero essere necessari per un camioncino scoperto di tipo robusto, impiegato all'aria aperta. D'altra parte, un rivestimento più sottile potrebbe essere adatto per tagliare i costi sulle automobili più economiche.

Il risultato di un DOE statisticamente significativo è un modello polinomiale che può essere usato per predire la risposta con qualsiasi combinazione delle variabili esaminate.

Come si può vedere dalla rielaborazione riportata di seguito, i modelli per un crossed design miscela-processo possono essere molto strutturati, anche per uno studio relativamente semplice come quello fatto sulle coperture in vinile dei sedili.

In questo caso, incrociando i sei termini del modello della miscela:

$$(1) \mathbf{Y}(\mathbf{X}) = \beta_1\mathbf{X}_1 + \beta_2\mathbf{X}_2 + \beta_3\mathbf{X}_3 + \beta_{12}\mathbf{X}_1\mathbf{X}_2 + \beta_{13}\mathbf{X}_1\mathbf{X}_3 + \beta_{23}\mathbf{X}_2\mathbf{X}_3$$

con i quattro termini del modello fattoriale:

$$(2) Y(Z) = \alpha_0 + \alpha_1 Z_1 + \alpha_2 Z_2 + \alpha_{12} Z_1 Z_2$$

si produce un modello con 24 termini:

$$(3) Y(X,Z) = Y(X) \times Y(Z) = 6 \times 4 = 24 \text{ termini}$$

La lettera Y simbolizza la variabile dipendente o risposta.(spessore)

La prima equazione (con le variabili X), rappresenta la componente della miscela nel design. La lettera greca beta rappresenta i coefficienti sconosciuti.

Un altro articolo in questa serie¹ descrive come questi polinomi sono formulati, per spiegare il vincolo generale che la somma di tutti i componenti della miscela deve dare uno.

I modelli della miscela possono essere riconosciuti dalla loro mancanza di intercetta.

Il modello indicato sopra è il secondo ordine. I termini di secondo grado, come AB, rivelano le interazioni.

La seconda equazione (formata dalle variabili Z) rappresenta la componente di processo del design. A volte è denominato anche come modello "fattoriale". La lettera greca alfa rappresenta i coefficienti sconosciuti.

Per ulteriori dettagli su questi modello e polinomi più complessi usati per il response surface, si veda la prima parte di questa serie di articoli sul DOE².

L'equazione adattata per lo studio della miscela vinilica è:

$$\begin{aligned} \text{Spessore (Y)} = & 8.88X_1 + 6.00X_2 + 6.50X_3 + 11.25X_1X_2 + 5.75X_1X_3 + 2.00X_2X_3 \\ & - 0.63X_1Z_1 + 0.00X_2Z_1 + 1.00X_3Z_1 - 0.75X_1X_2Z_1 - 4.25X_1X_3Z_1 + 1.00X_2X_3Z_1 \\ & - 0.38X_1Z_2 + 0.75X_2Z_2 - 0.75X_3Z_2 - 3.75X_1X_2Z_2 - 2.25 X_1X_3Z_2 + 5.00X_2X_3Z_2 \\ & - 2.38X_1Z_1Z_2 - 1.25X_2Z_1Z_2 - 0.25X_3Z_1Z_2 - 8.75X_1X_2Z_1Z_2 - 3.25 X_1X_3Z_1Z_2 - 2.00X_2X_3Z_1Z_2 \end{aligned}$$

Questo modello predittivo sarà usato per generare i grafici della superficie di risposta, che rende l' interpretazione molto più facile, rispetto alla semplice osservazione ed all' analisi di tutti i coefficienti numerici.

Tuttavia, per coloro che desiderano esaminare attentamente l'equazione, sarà facile notare che **la prima linea contiene soltanto i componenti della miscela** (variabili X) e rappresenta le proprietà delle composizioni, mediate nelle varie condizioni di processo.

La **seconda linea dell' equazione rivela l'effetto lineare del primo fattore** di processo (Z_1), il quale sposta la risposta media ad ogni combinazione data, dei componenti della miscela.

La **terza linea mostra l'effetto lineare del secondo fattore** di processo (Z_2).

L'ultima linea dell'equazione rappresenta **le interazioni fra i fattori di processo e la miscela**.

Quando sono presenti queste interazioni complesse, la forma della superficie di risposta cambierà in funzione delle condizioni di processo.

L'analisi della varianza (ANOVA) mostra che l'equazione generale è altamente significativa ($\text{Prob}>F < \text{di } 0.0001$).

Tuttavia, si potrà osservare che alcuni dei coefficienti nel modello hanno valore zero o quasi zero. Questi termini potrebbero essere eliminati attraverso la riduzione manuale oppure per mezzo di una procedura automatizzata standard come una regressione backward stepwise. In questo caso, non c'è vantaggio nella riduzione del modello, a causa della presenza di interazioni statisticamente significative di ordine superiore, quali $X_1Z_1Z_2$ ($\text{Prob}>F < \text{di } 0.01$) e $X_1X_2Z_1Z_2$ ($\text{Prob}>F < \text{di } 0.01$), che devono essere supportati dai termini di ordine inferiore (questi risultati quindi giustificano l'applicazione dello strumento del crossed design, perché coinvolgono combinazioni della miscela e del processo).

Interazioni come queste non verrebbero **mai scoperte** con esperimenti tradizionali condotti con la variazione di un fattore alla volta (OFAT), o persino con DOE più specializzati, realizzati operando distintamente sulla miscela e quindi sul processo. In qualsiasi caso, la rimozione di termini insignificanti causa impatti piccoli sulle predizioni o sulle mappe della superficie risposta risultanti che verranno focalizzate nel report finale, perciò è raccomandabile lavorare con il modello completo.

Usare i grafici per raccontare la storia

Un modo semplice per interpretare i risultati è quello di preparare i contour plots dello spessore verso la composizione dei tre plastificanti (X_1 , X_2 e X_3) a tutte e quattro le combinazioni dei due fattori di processo: velocità di estrusione (Z_1) e temperatura di essiccazione (Z_2). Ciò può essere illustrato nelle 4 componenti della figura 2.

Fig.2.a (-,+)

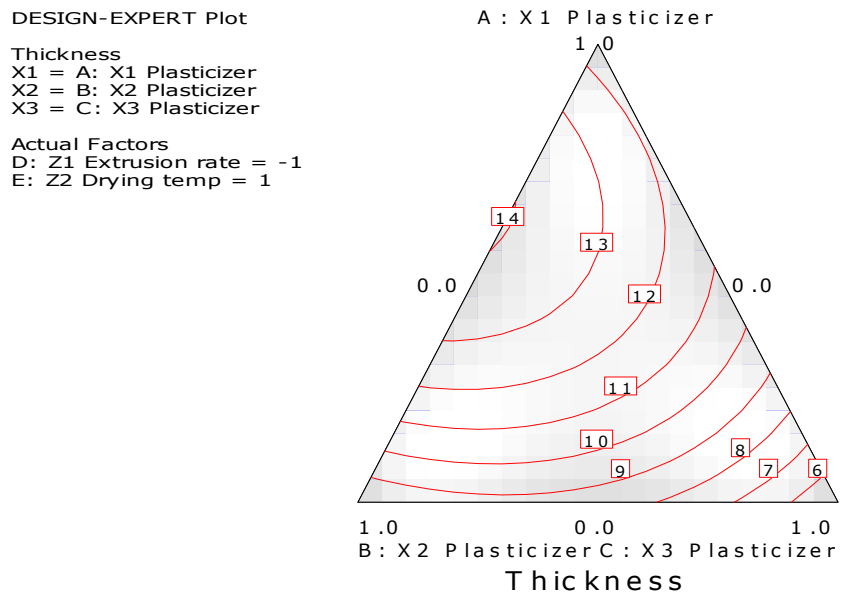


Fig.2.b (+,+)

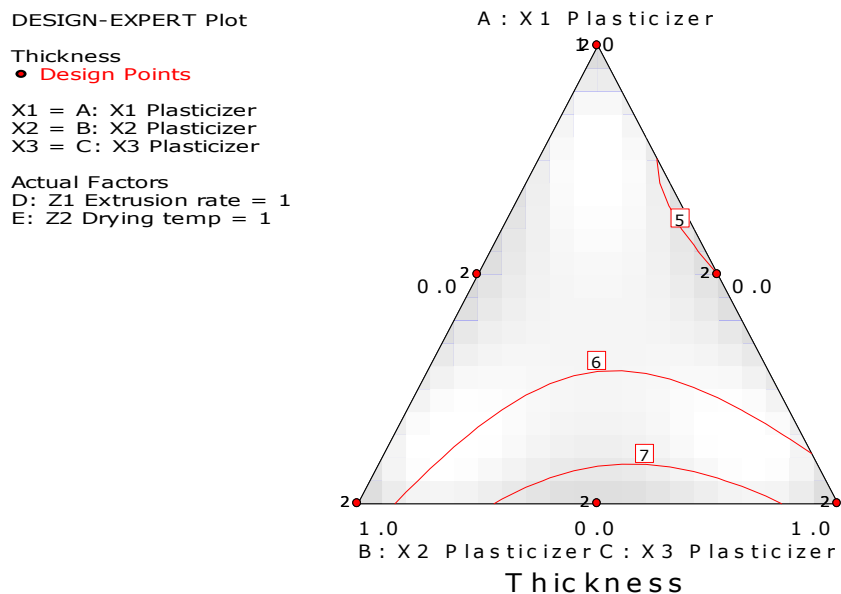


Fig.2.c (-,-)

DESIGN-EXPERT Plot
 Thickness
 ● Design Points
 X1 = A: X1 Plasticizer
 X2 = B: X2 Plasticizer
 X3 = C: X3 Plasticizer
 Actual Factors
 D: Z1 Extrusion rate = -1
 E: Z2 Drying temp = -1

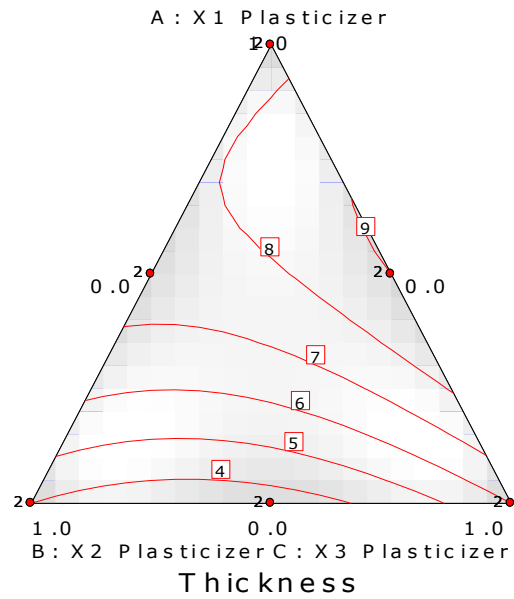
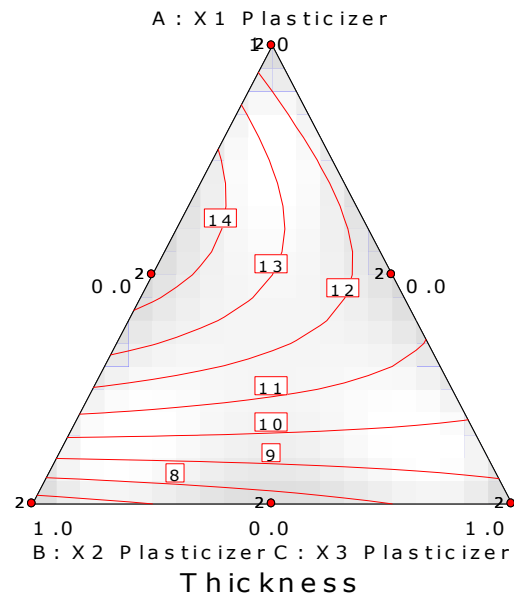


Fig.2.d (+,-)

DESIGN-EXPERT Plot
 Thickness
 ● Design Points
 X1 = A: X1 Plasticizer
 X2 = B: X2 Plasticizer
 X3 = C: X3 Plasticizer
 Actual Factors
 D: Z1 Extrusion rate = 1
 E: Z2 Drying temp = -1



Z2		
Fig.2.a (-,+)	Fig.2.b (+,+)	Z1
Fig.2.c (-,-)	Fig.2.d (+,-)	

Figura 2. Contour Plots per il Design della Miscela-Processo della formulazione vinilica

Si noti come la forma dei profili (contours) cambia al variare delle condizioni di processo. Da ciò si può capire che l' impatto dei differenti plastificanti dipende anche da come la formulazione vinilica è sottoposta a differenti condizioni operative di processo.

In quale direzione andare dipenderà da quale spessore si desidera ottenere. Si presupponga di desiderare la massimizzazione dello spessore. In questo caso si dovranno regolare le condizioni di processo ad un livello elevato della velocità di estrusione con la temperatura di essiccazione bassa (+, -), oppure ad un livello basso della velocità di estrusione, con la temperatura di essiccazione elevata (-, +).

Ha più senso indirizzarsi verso velocità di estrusione più alte per scopi di produzione, è ciò significa desiderare temperatura di essiccazione più bassa. Una versione 3D del contour plot a queste condizioni è mostrata nella figura 3.

Figura 3. grafico 3D della miscela alle condizioni di processo che producono lo strato di vinile spesso. (alta velocità di estrusione, bassa temperatura di essiccazione)

DESIGN-EXPERT Plot

Thickness

X1 = A: X1 Plasticizer

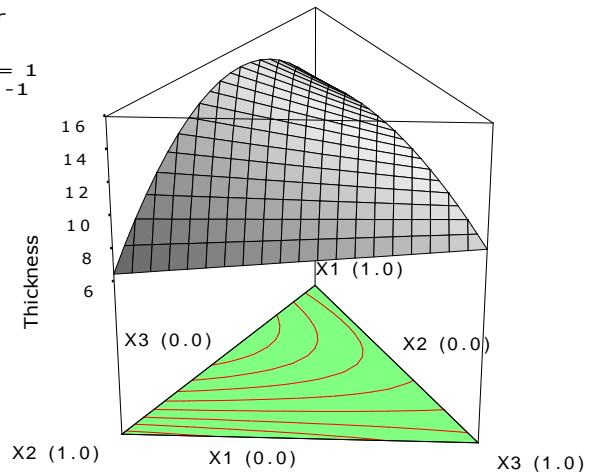
X2 = B: X2 Plasticizer

X3 = C: X3 Plasticizer

Actual Factors

D: Z1 Extrusion rate = 1

E: Z2 Drying temp = -1



Lo spessore massimo viene ottenuto quando il plastificante X_3 è escluso dalla formulazione. La risposta massima viene da una miscela binaria di X_1 e di X_2 , con risultati alquanto migliori se la componente del plastificante X_1 è maggiore. L'ottimizzazione numerica, condotta con Design Expert, usato sia per ottenere il modello teorico dei dati, sia per generare i diagrammi⁴, rivela la punta massima della risposta (spessore) in corrispondenza della miscela 60/40 di X_1 / X_2 , che produce uno spessore (con scala adattata) di 14.7.

Sostenere la parte del gioco: "Che cosa-Se"

La soluzione illustrata sopra è relativa a determinati modelli di automobili, quali i camion pesanti e resistenti. Come dovremmo operare se l'obiettivo fosse quello della produzione di un rivestimento per veicoli più economici?

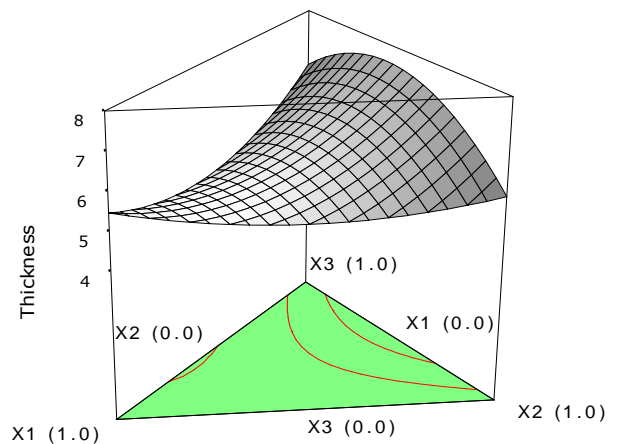
Si osservi di nuovo la figura 2 e si riconsiderino le opzioni.

Si noti che i contours che cadono a valori di spessore più bassi si presentano quando si regolano le condizioni di processo ad un livello basso della velocità di estrusione in concomitanza della temperatura di essiccazione bassa (-, -), oppure ad un livello alto della velocità di estrusione in concomitanza della temperatura di essiccazione elevata (+, +). Ha più senso indirizzarsi verso velocità di estrusione più alta per gli scopi di produzione, che significa che si deve andare verso temperatura di essiccazione più elevata.

Una versione 3D del contour plot con queste regolazioni dei livelli dei fattori è mostrata nella figura 4.

Figura 4.
grafico 3D della miscela alle condizioni di processo che producono lo strato di vinile sottile. (alta velocità di estrusione, alta temperatura di essiccazione)

DESIGN-EXPERT Plot
 Thickness
 X1 = A: X1 Plasticizer
 X2 = B: X2 Plasticizer
 X3 = C: X3 Plasticizer
 Actual Factors
 D: Z1 Extrusion rate = 1
 E: Z2 Drying temp = 1



- A queste condizioni di processo, lo strato di vinile è più sottile in due punti:
- Una miscela binaria dei plastificanti X_1 e X_2 (lungo il lato $X_1 - X_2$, dove X_3 è 0)
 - Una miscela binaria dei plastificanti X_1 e X_3 (lungo il lato $X_1 - X_3$, dove X_2 è 0)

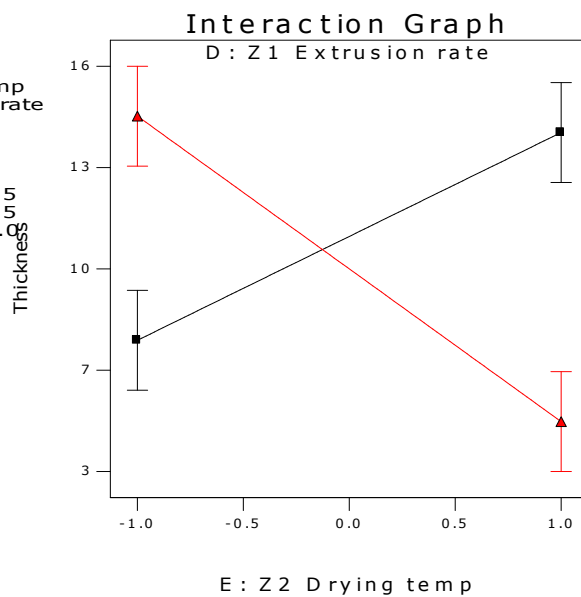
La prima opzione desta curiosità, perché significa che si potrebbe quasi usare la stessa miscela necessaria per ottenere uno strato di vinile più elevato, ma sotto condizioni di processo differenti si potrebbe ottenere uno strato di vinile con spessore più sottile.

Ad esempio, una miscela 50/50 di X_1 / X_2 , a livelli elevati di entrambi i fattori di processo, produce come risultato uno strato con spessore pari a 5. Abbassando semplicemente la temperatura di essiccazione, la stessa miscela produce uno strato con uno spessore pari a 14.5.

La figura 5 mostra l'interazione dei fattori di processo con una miscela 50/50 di X_1 / X_2 .

Figura 5:
Interazione del velocità di estrusione e della temperatura di essiccazione (per miscela 50/50 dei plastificanti X_1 / X_2)

DESIGN-EXPERT Plot
 Thickness
 X = E: Z2 Drying temp
 Y = D: Z1 Extrusion rate
 ■ D- -1.000
 ▲ D+ 1.000
 Actual Components
 A: X1 Plasticizer = 0.5
 B: X2 Plasticizer = 0.5
 C: X3 Plasticizer = 0.0



I risultati conseguenti ad un' alta velocità di estrusione sono mostrati dalla linea operativa rossa (superiore a sinistra verso inferiore a destra).

Per ottenere qualunque spessore da 14.5 a 5, basta semplicemente regolare la temperatura di essiccazione rispettivamente dall'alto verso il basso.

Tuttavia quando si fanno predizioni è bene ricordare sempre che i risultati reali possono variare in funzione delle variazioni della miscelazione, del processo, del campionamento e della prova. In più, il modello stesso può essere inesatto, perché è basato sui dati-campione.

Per esempio, in riferimento al risultato dello spessore dello strato di vinile di 14.5, l'intervallo di predizione statistico di confidenza al 95% è 10.67 - 18.33. In altre parole, quando si conducono le prove sperimentali di conferma, non ci si deve sorprendere se si vedono risultati individuali differenti al di sopra oppure al di sotto delle predizioni.

Osservare intervalli di predizione larghi può suggerire la realizzazione di ulteriori esperimenti mirando ad un "design robusto," che avrà lo scopo di stabilizzare la prestazione del processo.

L'arsenale del DOE include uno strumento chiamato "**propagazione dell'errore**" (o **POE**) che può essere applicato per ridurre l' errore trasmesso dai fattori insufficientemente controllati.

Questo ed altri aspetti del design robusto, un'arena relativamente nuova per il DOE, può diventare il soggetto di un articolo futuro in questa serie.

Crossed Design più complicati

Quello che è stato illustrato è un design molto semplice di una miscela combinata con fattori di processo che coinvolge soltanto tre componenti della miscela e due fattori di processo.

Una miscela più elaborata e/o variabili di processo supplementari probabilmente spingerebbero verso un numero di combinazioni difficilmente gestibili in termini pratici. Ad esempio, introducendo un terzo fattore di processo in una miscela a tre componenti, si avrebbe un totale di 48 prove sperimentali. (96 se con 2 repliche)

Altre complicazioni possono sorgere, quali:

- Vincoli sui diversi componenti nella miscela.
- Fattori categoriali aggiuntivi, come il fornitore/prezzo diverso dei vari componenti la miscela.

Un buon software per il DOE dovrebbe **pianificare design "ottimali" che minimizzano** il numero delle prove sperimentali senza riguardo ai vincoli.

L'ultima referenza fornisce i ulteriori particolari su come ciò può essere realizzato⁵.

Conclusione

Il caso illustrato relativo allo spessore dello strato vinilico per applicazioni automobilistiche mostra come si possono applicare gli strumenti avanzati del DOE per ottimizzare simultaneamente la formulazione della miscela e le condizioni di processo, evidenziando le interazioni complesse nel sistema.

I grafici della superficie di risposta, che possono essere ottenuti con opportuni softwares statistici, rendono semplice identificare le condizioni dove la prestazione desiderata è massima.

Se si dovessero gestire contemporaneamente molte risposte (variabili dipendenti) per mantenere il prodotto entro limiti di specifica, sono utilizzabili i metodi di ottimizzazione numerica per maneggiare i modelli predittivi e trovare "il punto ottimale" per sia la miscela che le variabili di processo.

Letteratura Citata

- (1) Anderson, M.J., Whitcomb, P.J., "Find the Most Favorable Formulations", *Chemical Engineering Progress*, April 1998.
- (2) Anderson, M.J., Whitcomb, P.J., "Optimize Your Process-Optimization Efforts," *Chemical Engineering Progress*, December 1996.
- (3) Cornell, *Experiments with Mixtures*, 2nd ed., Example 7-4, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1990.
- (4) Helseth, et al, *Design-Expert*, Version 6 for Windows, Stat-Ease, Inc, Minneapolis, 1999 (\$995).
- (5) Anderson, M.J., Whitcomb, P.J., "Computer-Aided Tools for Optimal Mixture Design," *Paint and Coatings Industry*, November 1999.

Nota del traduttore:

I grafici riportati differiscono in parte dall' originale inglese perché sono stati realizzati ex-novo con files di DX6 che sono a disposizione per approfondimenti operativi. Richiederli semplicemente via e-mail.

Tabella 1. Tabella dati del disegno per lo studio della formulazione vinilica

Id^a	X₁ Plastificante	X₂ Plastificante	X₃ Plastificante	Z₁ Velocità di estrusione	Z₂ Temperatura di essiccazione	Y Spessore _b (adattato)
1	1	0	0	-1	-1	7, 8
2	0	1	0	-1	-1	4, 4
3	0	0	1	-1	-1	5, 7
4	0.5	0.5	0	-1	-1	7, 8
5	0.5	0	0.5	-1	-1	8, 10
6	0	0.5	0.5	-1	-1	4, 3
7	1	0	0	-1	+1	10, 13
8	0	1	0	-1	+1	8, 8
9	0	0	1	-1	+1	3, 7
10	0.5	0.5	0	-1	+1	12, 16
11	0.5	0	0.5	-1	+1	9, 13
12	0	0.5	0.5	-1	+1	7, 10
13	1	0	0	+1	-1	10, 12
14	0	1	0	+1	-1	5, 8
15	0	0	1	+1	-1	9, 8
16	0.5	0.5	0	+1	-1	14, 15
17	0.5	0	0.5	+1	-1	12, 11
18	0	0.5	0.5	+1	-1	8, 7
19	1	0	0	+1	+1	6, 5
20	0	1	0	+1	+1	7, 4
21	0	0	1	+1	+1	6, 7
22	0.5	0.5	0	+1	+1	5, 5
23	0.5	0	0.5	+1	+1	4, 6
24	0	0.5	0.5	+1	+1	7, 8

a (ordine reale randomizzato della conduzione delle prove sperimentali)

b (ogni combinazione replicata 2 volte su base random.)