T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİTROSELÜLOZ BAZLI YAKITLARIN DEPOLAMA ÖMÜRLERİNE ORTAM KOŞULLARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mehmet ÇAĞLAYAN

SAVUNMA TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Muharrem PUL

KIRIKKALE-2022

ONAY SAYFASI

Mehmet ÇAĞLAYAN tarafından hazırlanan "NİTROSELÜLOZ BAZLI YAKITLARIN DEPOLAMA ÖMÜRLERİNE ORTAM KOŞULLARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışması, aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ / OY ÇOKLUĞU ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Savunma Teknolojileri Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Muharrem PUL İmza.....

Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan : Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN İmza.....

Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye : Doç. Dr. Erol ALVER İmza.....

Kimya Muhendisliği Bölümü, Hitit Universitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 30/05/2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

…….…….

Unvanı Adı SOYADI

…….. Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYANI

Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygunolarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimibeyan ederim.

(İmza)

Mehmet ÇAĞLAYAN

30 Mayıs 2022

ÖZET

NİTROSELÜLOZ BAZLI YAKITLARIN DEPOLAMA ÖMÜRLERİNE ORTAM KOŞULLARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÇAĞLAYAN, Mehmet

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Muharrem PUL

Mayıs 2022, 75 sayfa

Mühimmatlar askeri operasyonlar esnasında her türlü iklim koşullarına (taşıma sırasında titreşim, alçak ve yüksek rakım, hava araçlarında yüksek irtifa, aşırı sıcaklık, nem vb.) maruz kalmaktadır. Bu sebeple üretim sonrası önerilen depolama ömrünü daha kısa sürede tamamlamakta ve kendiliğinden infilak edebilmektedir. Bu maksatla 2019 yılında MKE A.Ş tarafından üretilmiş olan nitroselülöz bazlı roket yakıtının maruz kaldığı çevresel etkileri simüle edilebilmesi için üç farklı sıcaklıkta (60, 70, 80°C) ve %60 nem koşulları sağlanarak hızlı yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Yaşlandırma işlemi tamamlanan yakıtın fiziksel ve kimyasal değişimleri gözlemlenerek çeşitli testler uygulanmıştır. Stabilizör miktarının asgari % 0,2 w/w değerinin altına düştüğü gözlenmiştir. Stabilizör azalması ile hesaplanan yakıt ömrü 53 yıl olarak hesaplanmıştır. Nem tayini testinde nem miktarının maksimum 0,6 değerini aşmadığı, ısıl değerinin 836-864 cal/g değerleri arasında kaldığı, (HFC) cihazı ile ısı akış kalorimetresi ile kararlılık testinde ısı akış miktarının maksimum 114 µw/g değerini aşmadığı gözlemlenmiştir.. FTIR spektrumları alınarak doğal yaşlanma ve hızlı yaşlandırılmış yakıt içinde meydana gelen kimyasal değişimler incelenmiştir. Yaşlanmanın etkisi ile stabilizör miktarında gözle görünür bir azalmanın meydana geldiği, yakıtın kararlılığını yitirmeye başladığı, sıcaklık arttıkça bozunmanın arttığı ve stabilizör miktarının tamamen tükendiği görülmüştür. SEM mikroskobu ile yakıtların mikro yapısı görüntülenerek doğal yaşlanma ve hızlı yaşlandırma işlemleri sonrasında yakıtta lif benzeri yapı oluştuğu gözlenmiştir Mikroyapı incelemesinde ise bozunmaya bağlı olarak yakıtın yapısında lif benzeri yapı oluşumun meydana geldiği gözlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda nitroselüz bazlı yakıtın ömrü 25°C depo koşullarının sağlanması durumunda yaklaşık 53 yıl olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nitroselülöz Bazlı Yakıt, Stabilizör, Hızlı Yaşlanma, Kararlılık

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ENVIRONMENTAL CONDITIONS ON THE STORAGE LIFE OF NITROSELLULOSE-BASED FUEL

ÇAĞLAYAN, Mehmet

Kirikkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Defense Technology, Master's Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Muharrem PUL

May 2022, 75 pages

The ammunition, which is the subject of this study, is exposed to all kinds of climatic conditions (vibration due to transportation on the vehicle during operation, low and high altitudes, high altitude in aircraft, extreme temperature, humidity, etc.) during military operations. For this reason, it completes the recommended storage life after production in a shorter time and can explode on its own. For this purpose, rapid aging process was applied at three different temperatures (60, 70, 80°C) and 60% humidity in order to simulate the environmental effects of nitrocellulose-based rocket fuel produced by MKE A.Ş in 2019. Various tests were applied by observing the physical and chemical changes of the fuel whose aging process was completed. It was observed that the amount of stabilizer decreased below the minimum 0.2% w/w value. The fuel life calculated with stabilizer reduction was calculated as 53 years. It was observed that the moisture content did not exceed the maximum value of 0.6 in the moisture determination test, the heating value remained between 836-864 cal/g, and the heat flow amount did not exceed the maximum 114 μw/g in the stability test with the (HFC) device and the heat flow calorimeter. natural aging and chemical changes in the fast aged fuel were investigated. It has been observed that with the effect of aging, there is a visible decrease in the amount of stabilizer, the fuel begins to lose its stability, the degradation increases as the temperature increases and the amount of stabilizer is completely consumed. The microstructure of the fuels was visualized with SEM microscope and it was observed that a fiber-like structure was formed in the fuel after natural aging and rapid aging processes. As a result of this study, the life of nitrocellulose-based fuel was determined to be approximately 53 years if 25°C storage conditions were met.

Keywords: Nitrocellulose Based Fuel, Stabilizer, Rapid Aging, Stability

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında; yardımlarını esirgemeyen “Kırıkkale Üniversitesi” personeli danışman hocam Sayın, Doç, Dr. Muharrem PUL’a, “MKE A.Ş Roket ve Patlayıcı Fabrikası” personeli Sayın İslami Oruç Beye, yapmış oldukları öneriler ile tezimin geliştirilmesinde katkı sağlayan “Kırıkkale Üniversitesi” personeli Sayın Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN hocama, deneysel çalışmalarda yardımcı olan “Kırıkkale Üniversitesi” personeli Sayın Öğr. Gör. Dr. ÜMİT ERDEM hocama, “MIGYEM” laboratuvarı personeli ve tez yazım sürecinde desteğini esirgemeyen değerli eşim Tuğba ÇAĞLAYAN hanımefendiye teşekkür ederim.

Mehmet ÇAĞLAYAN
Mayıs 2022

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER DİZİNİ ..... **vii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **ix**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **x**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xii**
1. GİRİŞ **1**
1.1. Mühimmat 4
1.1.1. Tapa 5
1.1.2. Mermi (Ana İmla Hakkı) 5
1.1.3. Kuyruk 5
1.1.4. Kapsül 5
1.1.5. Sevk Barutu-Sevk Fişeği 6
1.2. Barut 6
1.2.1. Barutun Tarihçesi 6
1.3. Patlayıcı Maddeler 7
1.3.1. Kuvvetli Patlayıcı Maddeler 8
1.3.2. Zayıf Patlayıcı Maddeler 8
1.4. Sevk Yakıtları 8
1.5. Yakıtların Sınıflandırılması 9
1.5.1. Katı Yakıtlar 9
1.5.1.1. Homojen Yakıtlar 10
1.5.1.1.1. Tek Bazlı Yakıtlar 11
1.5.1.1.2. Çift Bazlı Yakıtlar 11
1.5.1.1.3. Üç Bazlı Yakıtlar 12
1.5.1.2. Heterojen Yakıtlar 13
1.5.1.2.1. Kompozit Yakıtlar 14

1.5.1.2.2. Kompozit Modifiye Çift Bazlı (CMDB) Yakıtlar 15
1.5.2. Sıvı Yakıtlar 16
1.5.3. Hibrit Yakıtlar 16
1.6. Roket 17
1.7. Kararlık (Stabilite) 19
1.7.1. Stabilizör 19
1.8. Yaşlanma 20
1.8.1. Doğal Yaşlanma 20
1.8.2. Hızlı Yaşlanma 21
2. MATERYAL ve YÖNTEM 24
2.1. Kullanılan Kimyasallar 25
2.2. Kullanılan Cihazlar 25
2.3. Nem Tayini 26
2.4. Stabilizör Miktarı Tayini 26
2.5. HFC ile Isı Akış Miktarı Tayini 27
2.6. Kalori Değeri Ölçümü Testi 28
2.7. Kütle Kaybı Testi 28
2.8. Mikro Yapı İncelemesi 30
2.9. FTIR Testi 30
3. BULGULAR ve TARTIŞMA 31
3.1. Nem Tayini Test Sonuçları 31
3.2. Stabilizör Miktarı Tayini Test Sonuçları 32
3.3. HFC Test Sonuçları 37
3.4. Kalori Değeri Ölçüm Test Sonuçları 42
3.5. Kütle Kaybı Test Sonuçları 44
3.6. Mikro Yapı İncelemesi Sonuçları 45
3.7. FTIR Test Sonuçları 51
3.8. Aktivasyon Enerjisi ve Ömür Durumu Hesaplamaları 53
4. SONUÇLAR 57
KAYNAKÇA 59
ÖZGEÇMİŞ 62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

1.1. Bazı Önemli Patlayıcıların Özellikleri ve Kullanım Yerleri 8
1.2. Tek Bazlı Yakıt Bileşimi 11
1.3. Çift Bazlı Yakıt Bileşimi 11
1.4. Yakıt Bileşenleri 12
1.5. Nitroselülöz Bazlı Yakıt (N5 Valslenmiş Levha Yakıt) Kimyasal Bileşimi 18
2.1. Nitroselüloz Bazlı Yakıt Hızlı Yaşlandırma Çizelgesi 24
3.1. Nitroselülöz Bazlı Yakıt HFC (Isı Akış Kalorimetresi) Testi Sonuçları 38

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil **Sayfa**

1.1. Havan Mühimmatı ve Bileşenleri 4
1.2. Yakıtların Sınıflandırılması....9
1.3. Hibrit Yakıtla Çalışan Roket Motoru 17
1.4. Katı Yakıtlı Roket Görünümü 17
1.5. Nitroselülöz Bazlı Yakıt Üretimi İş Akışı 18
1.6. Çift Bazlı Roket yakıtı (a) Çift Bazlı Yakıt (b) 120 mm Çift Bazlı Havan Sevk Yakıtı (c) 60 mm Çift Bazlı Havan Sevk Yakıtı (d) ve Çift Bazlı Pul Barut (e) 20
1.7. Doğal Yaşlanmış Nitroselülöz Bazlı Yakıt Digital Fotoğrafı 21
1.8. Stabilizör Azalması ile Yakıt Yapısında Meydana Gelen Değişimler 21
1.9. Tepkimenin İlerleme Sürecinde Aktivasyon Enerjisinin Etkisi [26]....23
2.1. HFC Test Numunelerine ait Görüntüler....27
3.1. 60°C, 70°C ve 80°C'de Yaşlandırma Sonucu Nem Miktarları Grafiği 31
3.2. HPLC Kromatogramları DY (a), 60 °C'de 120 Gün (b), 70 °C'de 70 Gün (c) ve 80 °C'de 20 Gün Yaşlandırılmış (d)....33
3.3. 60°C'de Yaşlandırma Sonucu Stabilizör Miktarı Değişimi 35
3.4. 70°C'de Yaşlandırma Sonucu Stabilizör Miktarı Değişimi 36
3.5. 80°C'de Yaşlandırma Sonucu Stabilizör Miktarı Değişimi 37
3.6. DY(a), 60°C'de 120 Gün (b), 70°C'de 70 Gün (c) ve 80°C'de 20 Gün Yaşlanmış (d) HFC Termogramları 39
3.7. 60°C, 70°C ve 80°C'de Yaşlandırma HFC Değerleri Grafiği....41
3.8. 60°C'de Yaşlandırma Kalori Değeri Ölçümü 42
3.9. 70°C'de Yaşlandırma Kalori Değeri Ölçümü 43
3.10. 80°C'de Yaşlandırma Kalori Değeri 43
3.11. Kütle Kaybı Grafiği-1 (a), Kütle Kaybı Grafiği-2 (b)....45
3.12. Doğal Yaşlanmış ve 60°C'de 30, 60, 90, 120 Gün %60 Nem İle Yaşlandırılmış Yakıt ×500 ve ×1500 Büyütmede SEM Görüntüleri 46
3.13. 70°C'de 14, 28, 42, 56 ve 70 Gün %60 Nem İle Yaşlandırılmış Yakıt ×500 ve ×1500 Büyütmede SEM Görüntüleri 47

3.14. 80°C'de 4, 8, 12 16 ve 20 Gün %60 Nem İle Yaşlandırılmış Yakıt ×500 ve ×1500 Büyütmede SEM Görüntüleri 48
3.15. Doğal yaşlanmış, 60°C'de, 70°C'de ve 80°C'de 30 Gün Süreyle Yaşlandırılmış Roket Yakıtı Numunelerinin Dijital Ve Sem Fotoğrafları (×500 Büyütme) Spektrumu. 50
3.16. DY Yakıt FTIR Spektrumu 51
3.17. 80°C'de 20 Gün Yaşlanmış Yakıt FTIR Spektrumu 52
3.18. Doğal Yaşlanmış, 60°C'de, 70°C'de ve 80°C'de 30 Gün Süreyle Yaşlandırılmış Nitroselülöz Bazlı Yakıt Numunelerinin FTIR Spektrumu. 52
3.19. Sıfırıncı Derece Denklem Grafiği 54
3.20. Birinci Derece Denklem Grafiği 54
3.21. Sıfırıncı Dereceden Aktivasyon Enerjisi Hesaplanması.....55
3.22. Stabilizör Kaybı-Zaman Grafiği.....56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ar	Argon
Al	Alüminyum
B	Bor (Boron)
Mg	Magnezyum
NH_4ClO_4	Amonyum Perklorat
O_2	Oksijen
R	Gaz sabiti (kJ/kg.K)
″	İnch
a, b, c, d,e	Birim hücre parametreleri

KISALTMALAR

2-NDPA	2-Nitrodifenilamin
AP	Amonyum Perklorat
Ar-Ge	Araştırma Geliştirme
DY	Doğal Yaşlanma
CMDB	Kompozit Modifiye Edilmiş Çift Bazlı Barut
DB	Çift Bazlı Barut
DBF	Dibutil Ftalat
DEP	Dietil Ftalat
DNT	Dinitrotoluen
DPA	Difenilamin
Ea	Aktivasyon Enerjisi
EC	Etil Santralit
HTPB	Hidroksil Uçlu Polibütadien
HY	Hızlı Yaşlanma
G	Gram (g)
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
MC	Metil Santralit
MKE	Makine ve Kimya Endüstirisi Anonim Şirketi
NC	Nitroselülöz
NGL	Nitrogliserin
NGu	Nitroguanidin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Nitroselüloz içeren çift bazlı yakıtlarin üretim aşamasından sonra mühimmatlarda kullanım esnasında zamana bağlı olarak yaşlanmaya sebep olarak yapısal kararlılığını yitirmeye başlaması nedeniyle mühimmatların depolama güvenliği azalmakta ve kendiliğinden infilak etme riski taşımaktadır. Özellikle son yüzyılda devletlerin silahlanma yarışıyla birlikte silah sektörü milyarlarca dolar hacmiyle en önemli sanayi sektörlerinin başında yerini almıştır. Hal böyle olunca bu sektöre yapılan yatırımlar ve Ar-Ge faaliyetleri de aynı şekilde gelişmeye devam etmektedir. Dolayısıyla, silah sistemleri ve bu sistemlerde kullanılan mühimmatlar üzerine yapılan akademik çalışma ve araştırmalarda giderek artmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Gonçalves ve ark. (2008), dokuz yaşında olan roket motoru yakıtını bir hidroksil sonlu polibütadien matrisi, oksitleyici ve alüminyum yakıt amonyum perklorat ile formüle etmişler. Ürettikleri numuneleri 50°C, 60°C ve 70°C'de sekiz, yirmi ve kırk hafta süresince yaşlandırılmış ve yüksek sıcaklıkta ve en uzun süreli yaşlandırma da malzeme mukavemeti ve sertliğinin arttığı gözlemişler. Arrhenius modeli ile mekanik özelliklerdeki değişiklikleri tanımlanmaya çalışmışlar. Bu süreçte, türetilen parametreleri değerlendirerek kümülatif hasarın uygulanmasıyla ilgili verilerden kinetik süreç, tane yüzeyi ve toplu itici delik yüzeyi arasındaki farklılık da test edilmiş. Yapılan testler sonucunda delik yüzeyinin en uçta daha fazla güç sergilediği görülmüştür [1].

Zalewski ve Wolszakıewicz (2011), yaptıkları çalışmada homojen çift bazlı (DB) katı roket yakıtının farklı sıcaklık ve çekme hızlarında mekanik davranışlarını araştırmışlardır. Çeşitli deneysel çalışmalar yapmışlar elde edilen verilerle bir model geliştirmeye çalışmışlardır. Katı yakıtlar için yarı statik gerinim aralığı veya ölçek olarak adlandırılan problemler etkisi hala standardize edilememiştir. Özellikle sıcaklığın ve gerinim hızının seçilen mekanik üzerindeki etkisi parametre varyasyonları tartışılmıştır [2].

Dosg (2012), nitroselüloz içeren roketlerde kullanılan itici yakıtların kalifikasyonu ve gereksinimleri değerlendirilmiştir. Çok çeşitli kimyasal kararlılık testleri mevcut olmakla beraber nadiren "iyi" ve "kötü" testler söz konusudur. Daha ziyade 'uygun' ve 'uygunsuz' testler olarak belirlenmeye çalışılmış NC itici gazları tam olarak anlaşılamamıştır. Hem güvenlik hem de güvenilirlik için daha fazla araştırma gerekli olduğu sonucuna ulaşılmıştır [3].

Guang Li, ve ark. (2020) nitroselüloz bazlı itici gazların güvenli depolanması, aşırı depolama ve operasyonel ortam gereksinimleri nedeniyle zorluluğunu belirlemişlerdir. İticilerin stabilitesini iyileştirmek için yeni yüksek performanslı stabilizatörlerin geliştirilmesine acilen ihtiyaç duyulduğunu düşünmüşlerdir. Bu amaçla mükemmel termal stabiliteleri ve serbest radikalleri temizleme konusundaki güçlü yetenekleriyle, nitroselüloz bazlı itici gazlar için fulleren stabilizatörleri Prato reaksiyonu kullanılarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen moleküler yapıları H NMR, C NMR, FT-IR, UV-Vis, HRMS ve tek kristalli X-ışını kırınımı ile doğrulamışlardır. Nitroselülozdaki uyumlulukları ve stabiliteleri, diferansiyel taramalı kalorimetri, metil-mor, vakum stabilitesi ve ağırlık kaybı testleri kullanılarak araştırılmıştır. Sonuç olarak stabilite testi sonuçları, yeni fulleropirolidin türevlerinin, tipik stabilizatörler C2 ve DPA'dan daha iyi stabiliteye sahip olduğunu yansıtmıştır. Fulleropirolidin türevlerinin, NC'nin $OeNO_2$ bağının kopmasından salınan NOx ile reaksiyona girebildiğini ve ortamdaki nitroksil radikallerini emebildiğini göstermiştir. Sentez kolaylıkları göz önüne alındığında, bu yeni fulleropirrolidin türevleri, NC bazlı iticilere alternatif stabilizatörler vaat ettiğini bildirmişlerdir [4].

Jozef Rychly ve ark. (2012) izotermal olmayan termogravimetri, diferansiyel taramalı kalorimetri ve kemilüminesans, hız sabitlerinin oto-hızlandırılmış reaksiyon bölgesinden daha düşük sıcaklıklara ekstrapolasyonunun optimal yolunu aydınlatmak için önceden yaşlandırılmış nitroselülozun bozunmasının karakterizasyonu için kullanmışlardır. Birinci dereceden hız sabitleri, hız otomatik hızlanan bölgede nitroselülozun ayrışmasını karakterize eden ve nitroselüloz ayrışmasının indüksiyon periyodundaki yavaş prosese karşılık gelen iki sabitin yeterli bir açıklama sağladığını göstermeye çalışmışlardır. Çok kararlı temel çizgi nedeniyle, yavaş reaksiyonun daha düşük sıcaklıklara ekstrapolasyonundan elde edilen hız sabitlerinin, ağırlıklı olarak hızlı bozunma reaksiyonunun sıcaklık bölgesini kapsayan termogravimetri veya

diferansiyel tarama kalorimetri deneylerinden elde edilenlerden daha güvenilir olduğunu belirlemişlerdir [5].

Beat Vogelsanger (2004), patlayıcıların stabilitesi, güvenlikleri ve işlevselliklerinin yaşlanma ile değişimini incelemiştir. Kimyasal kararsızlığın derecesi büyük ölçüde maddenin kimyasal yapısına bağlı olduğunu bildirmiştir. Kararlılık ve uyumluluk patlayıcıların miktarı çok sayıda test yöntemiyle incelenebildiğini öngörmüştür. Patlayıcı-aromatik ve alifatik nitro bileşikleri, ikincil nitraminler ve organik azitler nispeten kararlıdır, alifatik nitrat esterleri ise çok daha düşük stabiliteye sahip olduğunu bildirmiştir. Bir patlayıcının yaşlanma hızının, patlayıcı ve temas malzemeleri arasındaki uyumsuzluk reaksiyonları ile kuvvetle hızlandırıldığını belirlemeye çalışmıştır [6].

Ashraf M.A. ve ark. (2018), çift bazlı yakıta % 20 RDX ilavesi ile modifiye etmiştir. Elde ettiği yakıtı yapay yaşlandırmaya tabi tutarak yaşlanma sonrasında stabilizör miktarında meydana gelen tükenmeyi Bergmann-Junk testi ve HPLC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yaptığı çalışma sonucunda % 20 RDX ile modifiye ettiği yakıtın ömrünün 46 yıl olduğunu belirlemiştir. Küçük ölçekli balistik değerlendirme yaparak RDX ilavesi sonrası yakıtın balistik performansında % 14,2 artış olduğunu belirlemiştir. Sonuçta RDX ilavesi ile yakıtın ömründe uzama ve balistik değerlerinde artış olduğunu kanıtlamaya çalışmıştır [7].

Başka bir çalışmada ise, NC bazlı yakıt 100°C'de 4, 8, 12, 16 ve 20 süre ile yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yaşlandırma işlemi sonrasında GPC (Jel Geçirgenlik kromatografisi) yöntemiyle molekül ağırlığı ölçümü yöntemi ile stabilizör miktarındaki azalma gözlenmeye çalışılmıştır. Yaşlanma ile NC bozunması incelenmiş ve yaşlanma kinetiği hesaplanmaya çalışılmıştır. Polimer bağlı patlayıcının SEM görüntüsü incelenmiştir [8].

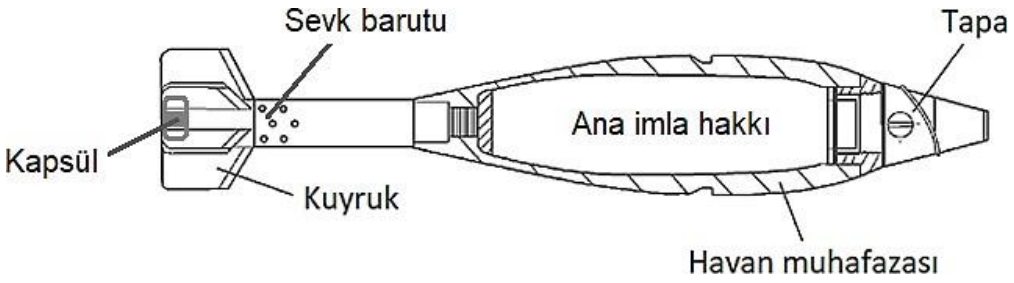
Mühimmatlar ülkemizin tüm bölgelerinde farklı sıcaklık ve nem koşullarında depolanmaktadır. Bu esnada farklı iklim koşullarına (yüksek ve düşük sıcaklık, nem), operasyon sırasında araç üstünde taşıma sebebiyle titreşim, alçak ve yüksek rakım, açık havada güneş ışınlarının etkisi, hava araçlarında yüksek irtifa vb. etkilere maruz kalmaktadır. Bütün bunlara maruz kalan mühimmatların operasyonların aciliyeti ve hızlı hareket edilmesini gerektirmesi sebebiyle depolama koşullarının net takip edilmesini zorlaştırmaktadır. Mühimmatın depolama ömrünün bilinmesi silah,

personel, güvenlik ve ülke ekonomisi gibi birçok fayda sağlamaktadır. Mühimmatın depolama ömrünün belirlenmesi için nitroselüloz bazlı yakıta çeşitli bölgelerdeki iklim koşullarını simüle edebilmek amacıyla sıcaklık ve nem uygulamalı hızlı yaşlandırma işlemi yapılmıştır. Hızlı yaşlandırma işlemi sonrası çeşitli deneysel çalışmalar ile tahmini ömür durumu belirlenebilmekte, depolama güvenliği için yakıttaki bozunmanın gecikmesinin sağlayacak koşullar hakkında öneriler yapılarak ciddi bir ekonomik katkı sağlanabilecektir.

Bu tez çalışması için nitroselüloz bazlı yakıta 60ºC, 70ºC ve 80ºC'de %60 nem ile şartlandırma kabinlerinde yaşlandırma işlemine tabi tutarak çevresel etkileri simüle edilmeye çalışılmıştır. Hızlı yaşlandırma işlemleri sonrasında DY (Doğal Yaşlanmış) ve HY (Hızlı Yaşlanmış) yakıt numunelerine nem tayini testi, stabilizör tayini testi, ısısal kararlılık tayini testi, kalori değeri ölçüm testi, kütle kaybı testi, mikro yapı incelemesi incelemesi ve FTIR spektrumları alınarak yakıtta oluşan fiziksel, kimyasal vb. değişimler gözlemlenerek değerlendirmeye çalışılmıştır. Deneysel çalışma bölümüne geçmeden önce mühimmat ve bileşenleri hakkında Bölüm1.1'de yer alan bilgiler verilmiştir.

1.1. Mühimmat

Askeri hedefler, personel ve malzemeye zarar vermek maksadıyla elle veya silahla atılan, havadan bırakılan, araziye yerleştirilen güdümlü veya güdümsüz olarak rampadan fırlatılan patlayıcı, kimyasal, biyolojik, nükleer ve radyolojik maddeleri ihtiva eden harp malzemesine "*mühimmat*" denir. Genel olarak mühimmatlar tapa, mermi (ana imla hakkı), kuyruk, sevk barutu-sevk fişeği ve kapsül gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Şekil 1.1.'de Havan Mühimmatı ve Bileşenleri örnek olarak verilmiştir.



Şekil 1.1. Havan Mühimmatı ve Bileşenleri

1.1.1. Tapa

Mermiyi istenilen zamanda ve istenilen şartlar altında patlatmakta kullanılan bir aksamdır. Topçu mühimmatlarının ucunda kullanılan tapa, merminin içindeki patlayıcı maddenin istendiği zamanda patlamasını sağlar. Tapanın türüne göre, bazı top mermileri hedefe çarptığında, bazıları hedefe çarpmadan hemen önce, bazıları da hedefin içine saplandığı anda patlar. Bu özelliklerinden dolayı mühimmatın beyni olarak adlandırılırlar [9].

1.1.2. Mermi (Ana İmla Hakkı)

Merminin hedefte istenilen etkiyi yarattığı (patlama, paralama, parça tesiri vb.) kısım olarak adlandırılır. Genel olarak patlayıcı maddelerin isimlerinin son heceleri ihtiva ettikleri ana maddeleri göstermektedir. Örneğin TOL,OL: TNT, AL: Alüminyum ve X: RDX ihtiva ettiğini gösterir. TNT, RDX, B terkibi ve C terkibi vb. plastik patlayıcılar bu gruba girer. Bu patlayıcıların hassasiyeti düşük ancak tahrip gücü çok yüksektir. Ana imla hakları üç ayrı şekilde imla edilirler.

1. Döküm Halinde: El bombalarında paralama hakkı olarak kullanılır. TNT, Amotol ve B terkibi döküm (toz) halinde imla edilir. Bu tür imlada infilak hızı düşüktür.

2. Eritilerek: Mermi gövdesine konan imla maddesi erime noktasına kadar ısıtılır ve imla edilir.

3. Pres edilerek: A ve C terkipleri ile PETN genel olarak pres edilmek suretiyle imla edilirler. Pres şeklindeki imla infilak hızını artırır.

1.1.3. Kuyruk

Mühimmatın arka kısmında bulunan ve ateşleme sonrası mühimmatın hedefe gittiği esnasında havada stabil kalmasını sağlayan kısımdır.

1.1.4. Kapsül

Merminin ilk ateşlenmesini sağlayan çok hassas olup etkisi düşük patlayıcılardır. Darbe, sadme, yanma, elektrik vb. etkilere maruz kaldığında ateşlenirler. İlk ateşleme burada başlar sırasıyla yemleme hakkını (busteri) ateşler ve sonrasında sevk yakıtları ateşlenir. Bu ateşleme çok kısa sürede (yaklaşık 10 milisaniye) oluşmaktadır.

1.1.5. Sevk Barutu-Sevk Fişeği

Kapsülden gelen ilk ateşlemenin etkisi ile yanarak basınç oluşturarak mühimmatın hedefe ulaşmasını sağlayan kısımdır. Sevk barutları katı ve sıvı olmak üzere iki kısma ayrılırlar.

Mühimmatlarda ateşleme sistemi üç bölümde incelenir;

1. Başlatma maddeleri (kapsül, infilaklı fitil vb.) Civa Fulminat, Kurşun Azatur, Kurşun Stefenat ve Dinol (Diazodinit Rofeno)
2. Şiddetlendiriciler (buster) Tetril, Petn, RDX'tir. Paralama hakkı olarak kullanılan infilak maddesi ile başlatma maddeleri arasında orta hassasiyete sahiptir. İlave imla hakları şiddetlendiriciler sınıfına girer.
3. Paralama hakkı (ana imla hakkı) olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Paralama hakkı genellikle TNT ve eşdeğeri patlayıcılardır.

1.2. Barut

Ateşli silah sitemlerinde mühimmatın atılması için gerekli itki kuvvetini sağlayan yüksek enerjili kimyasal kompozisyondan oluşmuş, atmosferik oksijene ihtiyaç duymayan yanıcı katı maddeler barut olarak tanımlanır. Ateşleyicinin barutu tutuşturması ile yanma gerçekleşir. Silah haznesinde barutun yanması sonucunda oluşan gazların neden olduğu basınç ile elde edilen itki yardımıyla mühimmatın istenilen menzile gitmesi sağlanır [10].

1.2.1. Barutun Tarihçesi

Barut yanma özelliğinden ötürü ilk yüzyıllardan bu yana batıda ve doğuda savaş malzemesi olarak kullanılmaktadır. Çinliler, 8. yy.da potasyum nitrat, kömür ve kükürtle oluşturduğu kara barutu ateşli silahlarda yakıt olarak uzun süre kullanmıştır. Daha sonraki süreçlerde dumansız barut olarak bilenen sevk barutlarının geliştirilmesi ile kara barut kullanımı azalmıştır [11].

1846 yılında Schönbein'in selüloz ve nitrik asit ile yaptığı çalışmada yanıcı bir madde olan Nitroselüloz (NC) keşfedilmiştir. Birkaç yıl içinde Nitroselülozun kara barutun yerine sevk maddesi olarak kullanılması için çalışmalar başlamıştır. Sonraki yıllarda, nitroselülozun uygun çözücülerle taneli baruta dönüştürülmesi ile ilgili çok

sayıda patent alınmıştır (Spill, 1875; Reid, 1882; Wolfve Förster, 1883). Nitroselülozu, 1883 yılında Alfred Nobel Nitrogliserin ile, Vielle 1885 yılında eter/alkol karışımı ile, Dewar ve Abel ise 1899 yılında aseton ile plastikleştirerek dumansız barutu geliştirmeye çalışmışlardır [11].

I. Dünya Savaşına kadar karabarut yerine üstün özelliklere sahip dumansız (dumansızlık, yüksek sevk gücü, düşük namlu kirliliği ve düşük namlu erozyonu gibi) barutlar kullanılmıştır. Birleşik devletlerde 1935 yılında geliştirilen "Küresel Barut"un küçük kalibreli silahlarda kullanılması yaygınlaşmıştır. 1960 yılında Amerika Birleşik Devletleri büyük kalibre silahlarında kullanımına uygun yanar kovanları, Avrupa ve Birleşik devletler de küçük kalibre silahları için kovansız silahlar geliştirmesi ile barut kullanımı gelişerek devam etmiştir [11].

Barut, roket yakıtları ve diğer yanıcı ve patlayıcılar için aynı uygulama özellikleri gösteren ancak darbe, şok, sıcaklık vb. dış etkilere karşı yüksek derecede duyarsızlık gösteren duyarsız mühimmatlar 1970 yılından sonra geliştirilmiştir. Aynı yıllarda geri dönüşüm ve çevreyle uyumlu özelliklere sahip yeni ürünlerin geliştirilmesine başlanmıştır [11].

20. yy.'ın başlarında Goddard ve Siolkowskinin yaptıkları çalışmalardan sonra roket ve füze sistemlerinde sıvı yakıtların kullanımı önem kazanmış, 1945 yılında sonra ise Amerika Birleşik Devletleri'nde ve Sovyet Sosyalist Cumhuriyeti Birliğinde daha büyük ölçeklerde devam etmiştir. Ancak birkaç askeri uygulama ile sınırlı kalan bu çalışmalar sonraki yıllarda silah sistemlerinde sıvı yakıtların kullanılması üzerine çalışmalarla devam etmiştir [11].

1.3. Patlayıcı Maddeler

Patlayıcı madde sadece bir saf maddeden oluşan veya birden çok saf maddenin karışımıyla meydana getirilmiş, kendi öz enerjisiyle infilak yaratma kudretine haiz maddelere "Patlayıcı" denir. Patlayıcı maddeler kuvvetli patlayıcılar ve zayıf patlayıcı maddeler olarak iki kısma ayrılırlar. Bazı patlayıcı maddelerin özellikleri ve kullanım yerleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı Önemli Patlayıcıların Özellikleri ve Kullanım Yerleri [12]

Patlayıcı İsmi	Darbe Hassasiyeti (Joule)	Sürtünme Sarkacı (Newton)	Patlama Hızı (m/sn)	Kullanım Yeri
Kurşun Azotür	13	100	5100	Kapsül eczası, Detanatör
Civa fulminat	5	100	5400	
Diazo dinitro fenol	1	100	6900	
Kurşun stefenat	8	100	5200	Aleve hassas Detanatör
PETN	17	5	8300	Buster, İnfilaklı fitil
RDX	33	20	8300	Buster, Detanötör, Ana dolgu patlayıcı
HMX	31	20	8320	
Tetril	26	0	7800	
COMP A (%99 RDX)	26	0	8000	Buster
TNT	100	≥360	6900	Tahrip kalıbı, Ana dolgu patlayıcı
COMP B (%60 RDX, %39 TNT)	75	0	7800	Ana dolgu patlayıcı, Mayın, El bombası
COMP C 3 (%77 RDX, %23 plastifian)	100	0	7625	Tahrip malzemeleri

1.3.1. Kuvvetli Patlayıcı Maddeler

Kuvvetli patlayıcı maddeler başlatma maddeleri (Civa Fulminat, Kurşun Aziedür vb.), şiddetlendiriciler (Tetril, Petn, RDX), infilak hakları (TOL, OL: TNT) içerirler. AL: Alüminyum, X : RDX (C3-C4) içerdiğini göstermektedir.

1.3.2. Zayıf Patlayıcı Maddeler

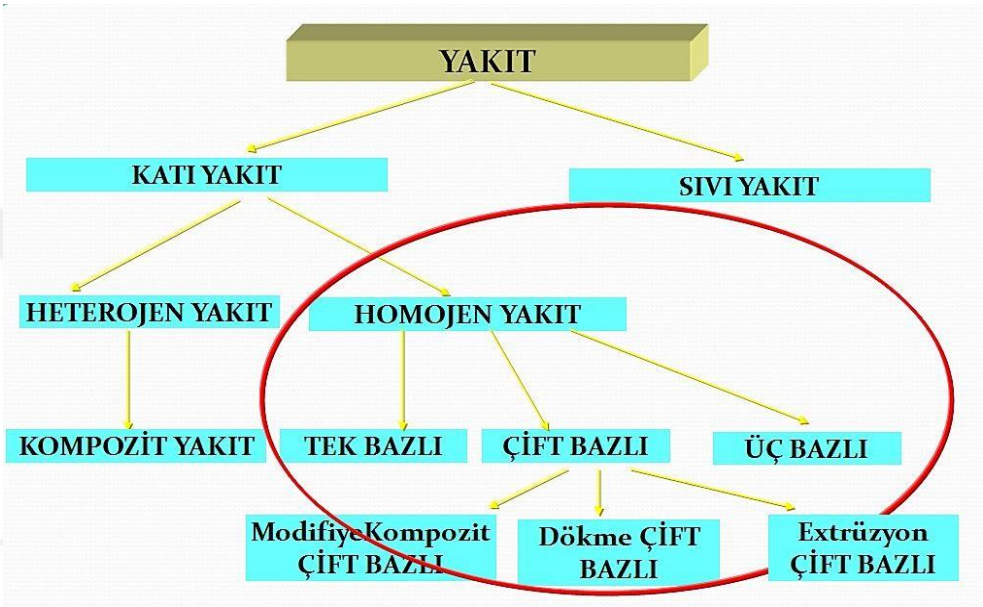
Zayıf patlayıcı maddeler sıvı sevk maddeleri (Yakıtlar ve oksitleyici karışımlar), katı sevk maddeleri (karabarut, dumansız barutlar), işaret, aydınlatma, iz ve yangın maddeleri (Magnezyum, Al ve Al karışımları, petrol ürünleri vb.) içerirler [13].

1.4. Sevk Yakıtları

Sevk edici yakıtlar düşük hassasiyetli patlayıcılar olup roket, füze ve mermileri hedefe sevk etmek maksadıyla kullanılırlar. Katı ve sıvı yakıt olarak üretilirler. Katı ve sıvı yakıtlara ilave olarak bu iki yakıt türünün birlikte kullanıldığı hibrit (katı-sıvı) yakıtlarda mevcuttur.

1.5. Yakıtların Sınıflandırılması

Roketlerde ve diğer mühimmatlarda kullanılan sevk edici yakıtlar katı ve sıvı olmak üzere iki kısımdan oluşur. Katı yakıtlar homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılırlar. Homojen yakıtlar ise tek bazlı, çift bazlı ve üç bazlı yakıt olarak üç kısımdan oluşurlar. Heterojen yakıtlar ise kompozit yakıtlar, kompozit modifiye edilmiş çift bazlı barutlar (CMDB) ve hibrit yakıtlar olmak üzere üç kısımda incelenirler. Yakıtların sınıflandırılması Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Yakıtların Sınıflandırılması

1.5.1. Katı Yakıtlar

Katı yakıtlar gruplandırma yapısına ilave edilen nitro gruplarına göre isimlendirilmektedir. Bu barutlara istenilen özellikler kazandırmak için yanma hızı arttırıcı, stabilize edici, yağlayıcı, katılaştırıcı veya diğer katkı maddeleri belli oranlarda ilave edilir [13].

Katı yakıtlar, uzun süre emniyetli bir şekilde depolanabilmeleri ve çevresel etkilere karşı dayanıklı olmaları avantajlarıyla, özellikle savunma amaçlı oldukça yoğun kullanılmaktadır [14].

Katı yakıtlar içeriğine göre homojen ve heterojen katı yakıt olarak ikiye ayrılırlar. Katı yakıtlar, metal yakıt ve oksitleyici karışımlarından ya da ekzotermik bir bozunma sağlayacak bir yakıttan oluşur. Kompleks motor parçalarına sahip olmadıkları için basit yapıdadırlar. Dizaynları gelişmiş bir kimyaya ve güçlü bir

kaplama yapısına dayanır. Diğer yakıt çeşitlerine göre daha hızlı ateşlenir ve hızlıca ivme kazanırlar [15].

Tüm bu avantajların yanında katı yakıtların bazı dezavantajları da vardır. Neredeyse tüm roket borusunun bir yanma odası olması ve yüksek yanma basıncı oluşması nedeniyle, yüksek kütle oranında bir yakıt üretmek zordur. Roket ateşlendikten sonra kontrollü bir durdurma yapılamaz, bunun yanı sıra yakıtta oluşan bir hataya bağlı olarak yakıtın tamamı tükenmeden önce kesintiye uğrayıp hedefe varmadan durabilirler. Ayrıca tek parça halinde roket motoru yakıtı dökmek zor bir işlemdir. Döküm esnasında çekirdekte meydana gelebilecek herhangi bir hata, yakıt yanma yüzeyinde artış ile kaçak basınç artışlarına sebep olabilir [16].

Roket Motorları için iyi balistik ve mekanik özelliklere sahip yakıt geliştirmek roket teknolojilerinin önemli konularındandır. Yakıtın motor içerisinde 20 yıl civarında hizmet verebilecek şekilde bozunmadan kalabilmesi beklenmektedir [17].

1.5.1.1. Homojen Yakıtlar

Homojen yakıtlar yapılarına göre; tek bazlı, çift bazlı (Modifiye Kompozit Çift Bazlı, Dökme Çift Bazlı, Extrüzyon Çift Bazlı) ve üç bazlı olmak üzere üç gruba ayrılır. Tek bazlı olanlar yapısında nitroselüloz içerir, çift bazlı olanlar nitroselüloz ve nitrogliserin içerir, üç bazlı olanlar ise nitroselüloz, nitrogliserin ve nitroguanidin içerirler.

Homojen yakıtlar; enerjetik bileşen (Nitroselüloz, Nitrogliserin, Nitroguanidin vb.), plastikleştirici (Dibutilpthalate, polyester adipate, Dinitrotoluen vb.), bağlayıcı (Etil asetat vb.), stabilizör (Etil centralit, difenilamin, 2.Nitrodifenilamin vb.), bakırlaşma önleyici ajan (Kurşun yaprak kılıf, kalay vb.), alev azaltıcı (potasyum nitrat, potasyum sülfat vb.), aşınma önleyici ajan (titanyumdioksit,wax vb.), lubricant (Grafit) ve ilave proses malzemeleri vb. gibi bileşenlerden oluşmaktadır [13].

Günümüzde askeri amaçlı mühimmatlarda büyük çoğunlukla çift bazlı yakıt kullanılmaktadır. Çift bazlı yakıtlar, içeriğinde bulunan nitrosüloze ilave olarak yüksek enerjili bir başka bileşen olan nitrik asit esteri içerirler. Bilinen en önemli nitrik asit esterleri; NGL, Dietilen Glikol Dinitrat, Trietilen Glikol Dinitrat, Metriol Trinitrattır [13].

Nitroselüloz (NC) ve nitrogliserin (NGL)'den oluşan homojen barutlar, çift bazlı (DB) yakıtlar olarak da bilinmektedirler. Roket sistemini ve mühimmatları bir yerden başka bir yere sevk etmek için gerekli enerjiyi üretecek yakıcı ve yanıcı maddelerin yanma düzenleyici katkı maddeleri ile birlikte içeren yakıtlardır.

1.5.1.1.1. Tek Bazlı Yakıtlar

Yapısında patlayıcı olarak nitroselüloz, stabilizör olarak difenilamin ve yanma dengeleyici olarak kullanılan potasyum sülfat içeren yakıtlardır. Tek bazlı yakıt bileşimi Çizelge 1.2'de örnek olarak verilmiştir.

Çizelge 1.2. Tek Bazlı Yakıt Bileşimi

Bileşen	**%**
Nitroselülöz	95-99
Difenil Amin	0,8-1,5
Potasyum Sülfat	1,00

1.5.1.1.2. Çift Bazlı Yakıtlar

Çift Bazlı (DB) yakıtların homojen yapıda olmaları diğer yakıt türleri içerisinde önemli bir avantaj sağlamaktadır. Daha kararlı bir yakıt çekirdeği mekanik özelliklerin kontrol edilebilir halde sabit tutulması noktasında öne çıkmaktadır [14]. Bu gibi özellikleri sayesinde çift bazlı roket yakıtları kompozit yakıtlara göre daha uzun ömürlü ve kararlıdırlar. Çift bazlı yakıt bileşimi Çizelge 1.3'te örnek olarak verilmiştir.

Çizelge 1.3. Çift Bazlı Yakıt Bileşimi

Bileşen	**%**
Nitroselülöz	70-80
Nitrogliserin	18-20
Potasyum Nitrat	1,50-3,0
Etil Santralit veya Difenil Amin	1,00
Grafit	0,30

Günümüz katı yakıt teknolojilerinde kompozit yakıt daha tercih edilebilir olmakla beraber, çift bazlı yakıtın karakteristik bazı özellikleri de bu yakıtın göz ardı edilmeyeceğini ortaya koymaktadır [14].

Nitrolanmış ürünlerin (nitroselüloz, nitrogliserin vb.) bir arada homojen karışım elde edilerek üretilen yakıt türünün kullanıldığı roketlerdir. Yakıtı bir arada tutmak için kendisi de yanıcı olarak katkı sağlayan nitroselüloz ile birlikte esas enerjiyi ortaya çıkaran nitrogliserin veya nitroguanidin ihtiva eden yakıtlardır. Kompozit yakıta göre daha sert, kırılgan ve hassas bir yapıda olmakla birlikte, ortaya çıkan yanma ürünlerinin kompozit yakıta göre görünmez/dumansız oluşu, yüksek enerji ve yanma hızları, özellikle yakın mesafede bulunan düşmanlara askeri birliğin yerinin belli edilmesinin istenmediği durumlarda kullanılan silah sistemleri için çok avantajlıdırlar.

1.5.1.1.3. Üç Bazlı Yakıtlar

Üç bazlı yakıt formülasyonları çeşitli enerjik ve yardımcı bileşenler içerirler, Nitroselüloz, Nitrogliserin ve Nitroguanidin üç bazlı formülasyonların enerjik bir bileşenleridir [18].

Klasik yakıtların bileşimde kullanılan yakıt bileşenleri ve görevleri Çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.4. Yakıt Bileşenleri

İtici Yakıtlar	Nitroselüloz Birçok dumansız itici yakıtın enerjik bir bileşenidir	Patlamanın sağlandığı ve gerekli etkiyi göstermek için
	Nitrogliserin Çift bazlı ve üç bazlı formülasyonların enerjik bir bileşenidir	
	Nitroguanidin Üç bazlı formülasyonların enerjik bir bileşenidir	
	Fivonit(2,2,5,5-tetrametilol-siklopentanon tetranitrat, CyP)	
	DGN (dietilen glikol dinitrat)	
Dengeleyiciler	Difenilamin, Vazelin, Kalsiyum karbonat, [Magnezyum oksit, Sodyum bikarbonat, beta-Naftol metil eter [4]	Kendiliğinden bozunmayı yavaşlatmak veya önlemek için

Çizelge 1.4. (Devamı) Yakıt Bileşenleri

Bakır giderici katkı maddeleri, kalıntılarının birikmesini önler	Kalay metali ve bileşikleri (örn., kalay dioksit), Bizmut metali ve bileşikleri (örn., bizmut trioksit, bizmut subkarbonat, bizmut nitrat, bizmut antimonit); bakır, ergimiş bizmut içerisinde çözülüp, kırılgan ve kolayca çıkarılabilir bir alaşım oluşturduğundan dolayı bizmut bileşikleri tercih edilir.	Tüfek namlusu yiv ve setlerinde bakır kalıntılarının birikmesini önler
Alev azaltıcılar	Potasyum klorür, Potasyum nitrat,Potasyum sülfat, Potasyum bitartarat (potasyum hidrojen tartarat) (Daha önce Fransız topçusu tarafından kullanılan şarap üretiminin bir yan ürünü)	Namlu alevinin parlaklığını azaltmak için (hepsinin dezavantajı duman üretmesidir
Aşınma azaltıcı katkı maddeleri,	Vaks,Talk, Titanyum dioksit, Poliüretan kaplamalar, büyük toplarda kullanılan barut keselerine uygulanır	Silah namlusu cidarlarının aşınmasını azaltmak için
Diğer katkı maddeleri	Etil asetat, küresel barut üretimi için çözücü, Rosin, küresel barutun tane şeklini korumak için yüzey aktif maddesi Grafit ve statik elektrik	

1.5.1.2. Heterojen Yakıtlar

Heterojen yakıtlar; kompozit yakıtlar, kompozit modifiye edilmiş çift bazlı barutlar (CMDB) ve hibrit yakıtlar,olmak üzere üç kısımda incelenir.

Heterojen yakıtlar roketlerde çok sık kullanılmaktadır. Bu yakıtlarda oksitleyici olarak uzay roketlerinde veya diğer profesyonel roketlerdeki gibi amonyum perklorat adlı kimyasal madde kullanılmaktadır. Son yıllarda, oksitleyici olarak potasyum perklorat ve amonyum nitratın da kullanıldığı itici yakıtlar kompozit itici yakıtlar sınıfına sokulmaktadır. Kompozit itici yakıtlarda çoğu zaman alüminyum veya magnezyum tozu yakıt olarak kullanılırken bazen de sadece bağlayıcı olarak da görev yapan polimerler, epoksi, silikon ve hatta asfaltın dahi yakıt olarak kullanıldığı formülasyonlar bulunmaktadır. HTPB (Hidroksil ile sonlandırılmış polibutadiene) reçinenin kullanıldığı kompozit yakıtlar, roket ve füzelerde geniş uygulama alanı olan güncel yakıtlardır. Tipik bir kompozit yakıtta metalik yanıcı, yakıcı ve bağlayıcı gibi malzemelerden oluşmaktadır [13].

Bu bileşenlere ilave olarak katı yakıtlarda, düşük derişimlerde bağlama maddesi, antioksidant ve katalizör gibi katkı maddeleri de kullanılır. Bunların yakıta etkileri karmaşıktır. Bağlayıcının polimerizasyon kinetiğini etkileyebilir veya diğer bileşenin davranışını değiştirebilirler. Bu nedenle her bileşenin fonksiyonunu anlamak önemlidir [13].

1.5.1.2.1. Kompozit Yakıtlar

Kompozit yakıtlar, içinde kristal yapılı oksitleyicilerin (örneğin, amonyum perklorat) ve enerjik malzemelerin (örneğin, RDX veya HMX) ağırlıkça %90'a kadar katıldığı ve polimerik bir bağlayıcının da yer aldığı barutlardır. Bağlayıcılar genellikle viskoelastik çapraz bağlı elastomerlerdir. Bazı uygulamalar için termoplastikler (örneğin, selüloz asetat butirat) ve dolgu maddesi de eklenir. Dolgu maddelerinin ortalama partikül(tanecik) boyutu ve partikül dağılımı, işleme, yanma davranışı, mekanik özellikler ve şok hassasiyetini etkiler. Roket yakıtlarında, alev sıcaklığını arttırmak için alüminyum tozu eklenir. Ancak alüminyum oksidin (birincil duman) oluşması nedeniyle büyük miktarda dumanın üretilmesi gibi dezavantajlar oluşturur [17].

Bu yakıtların bileşiminde yanıcı, oksitleyici ve bağlayıcı matris ile birlikte yanma hızını düzenleyen maddeler (plastikleştirici, katalizör) farklı boyutlarda heterojen bir dağılımla yer almaktadır. Yanıcı malzeme olarak genellikle metal tozları kullanılmaktadır. Metal yakıt olarak genellikle Alüminyum, Boron ve Magnezyum kullanılır. Metal yakıtlar yanma süresince oksitlerini yapısında bulunan oksijenden alarak sürekli yanma ortamını kendileri oluştururlar ve büyük miktarda enerji yayarlar [19]. Yakıt bloğunda meydana gelen yanmayı şiddetlendirirken, düzenli bir yanma sağlanır. Yakıt karışımının mekanik özelliklerine olumlu yönde katkı sağlarlar. Mümkün olduğunca homojen bir yapıya sahip olmak için küçültülmüş tanecik yapıları yer almalıdır, bu aynı zamanda yanma hızını da artırmaktadır.

Oksitleyici olarak amonyum perklorat, amonyum nitrat ya da potasyum perklorat gibi tuzlar kullanılır. Oksitleyici, yanma boyunca yüksek enerjili metal yakıtı ve bağlayıcıyı yakmak için ortama gereken oksijeni sağlar. Katı yakıt sisteminin balistik özelliklerini etkileyen en önemli özellik olan yakıtın yanma hızı, büyük ölçüde oksitleyicinin parçacık şekli ve büyüklüğü gibi karakteristik özelliklerine bağlıdır [20]. Küçük parçacıkların daha büyük boyuttaki partiküllere göre yanma hızı

üzerinde daha olumlu etkisi vardır [21]. Tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağından yakıtın yanma hızını da artmaktadır.

Yapısında bulunan bağlayıcının ana görevi, yanıcı ve yakıcı esaslı katı maddeleri taşımaktır. Bunun yanı sıra yanma esnasında ortama karbon ve hidrojen sağlayarak enerji artırımında bulunur ve önemli ölçüde yakıtın mekanik özelliklerine etkir. Çapraz bağlı polimerik yapıdaki bir bağlayıcı tüm bileşenleri bir arada tutar. Polimerik bağlayıcı, polyester, epoksi, sentetik kauçuk, polivinil, polietilen, poliüretan, polisitiren ve polibütadien olabilir. Kompozit yakıtlarda bağlayıcı olarak genellikle hidroksil uç gruplu polibütadien (HTPB) kullanılır. Yakıtın şekillendirilmesinde ve mekanik özeliklerinin belirginleşmesinde önemlidir. Polibütadien diğer bağlayıcılara nazaran daha yüksek enerjili olmasının yanı sıra daha iyi mekanik özellikler vermektedir [22].

Katalizörler, yanma hızını kontrol edebilmek için kullanılır. Yanma hızı katalizörü oksitleyicinin tepkimeye girmesini hızlandırarak yanmayı şiddetlendirir. Katalizör olarak kullanılan maddeler, yakıtın homojenliğine en çok zarar veren bileşenlerdir. Yakıt hamuru içinde çevresel koşullara bağlı olarak yer değiştirme eğilimindedirler. Bu duruma bağlı olarak yakıtın kararsızlaşmasına sebep olabilmekte ve yakıt performansını olumsuz etkilemektedir.

Bağlayıcı ajan, bağlayıcı ve oksitleyici arasında bir etkileşim yüzeyi oluşturarak oksitleyicinin yakıt matrisine yapışmasını sağlar. Bu tarz yakıtların içerisindeki safsızlıklar bile yakıtın son halindeki özelliklerini etkileyebilir [23]. Yakıtların gerinim davranışları oksitleyici ve bağlayıcı arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Eğer bağlayıcı oksitleyiciye tam olarak tutunamazsa ara yüzeylerde oluşan boşluklar mekanik özelliklerin zayıflamasına neden olabilir. Bu nedenle bağlayıcı ajan mekanik özelliklerin geliştirilmesini sağlar [19].

1.5.1.2.2. Kompozit Modifiye Çift Bazlı (CMDB) Yakıtlar

Kompozit Modifiye Çift Bazlı Barut (CMDB), önemli oranda kompozit barutun, çift bazlı (NC-NGL) barutla aynı içerikte birleşmesiyle oluşturulan barut türü olarak bilinmektedir. Kompozite modifiye doublebase (CMDB) yakıtlar, kompozit roket yakıtlarına yüksek performans sağlayan maddelerin homojen bir matriste konumlandırılması ile performansı ve mekanik özellikleri daha iyi, daha kararlı ve uzun ömürlü bir yakıt türü geliştirme çalışmaları sonucu ortaya çıkmıştır. Son

dönemde katı yakıt teknolojisinin üzerinde durulan konularının başında gelmektedir [13].

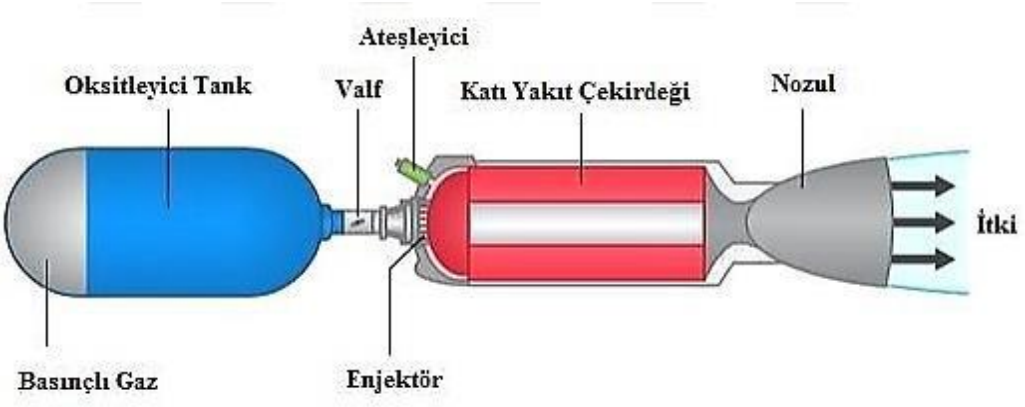
1.5.2. Sıvı Yakıtlar

Sıvı yakıtlar roketlerde kullanılmaktadır. Yakıt tankları iki kısımdan oluşur. Roket gövdesinde yanıcı ve yakıcı sıvı tankları bulunurlar. Yakıcı olarak Nitrik asit, Nitrojen peroksit, Flor, Oksijen, Hidrojen kullanılır. Yanıcı olarak da Sıvı Hidrojen, Kerosene, Hidrozin, Propan ve Metan kullanılır [11].

Yakıt sistemlerinin temelini ve en verimli halini sıvı yakıtlar teşkil etmektedir. Yüksek itki oluşturabilmeleri, tasarlanan rokete istenilen zamanda istenilen miktarda ikmal edilebilmeleri önemli bir avantaj oluşturmaktadır. Yine roket içerisine eklenebilecek ilave parçalarla yanma odasına verilen yakıt miktarının kontrol edilebilir olması, uçuş parametrelerine göre yakıt tasarrufu yapma imkanı sağlayabilmektedir. Ancak bu yakıtların en özenli dezavantajı karmaşık yapı ve hesaplamaların kullanılması zorunluluğudur. Oldukça maliyetli çalışmalarla tasarlanan roket sistemleri genelde tek motor için ve tek göreve yönelik olarak uzay çalışmalarında kullanılmaktadır [14].

1.5.3. Hibrit Yakıtlar

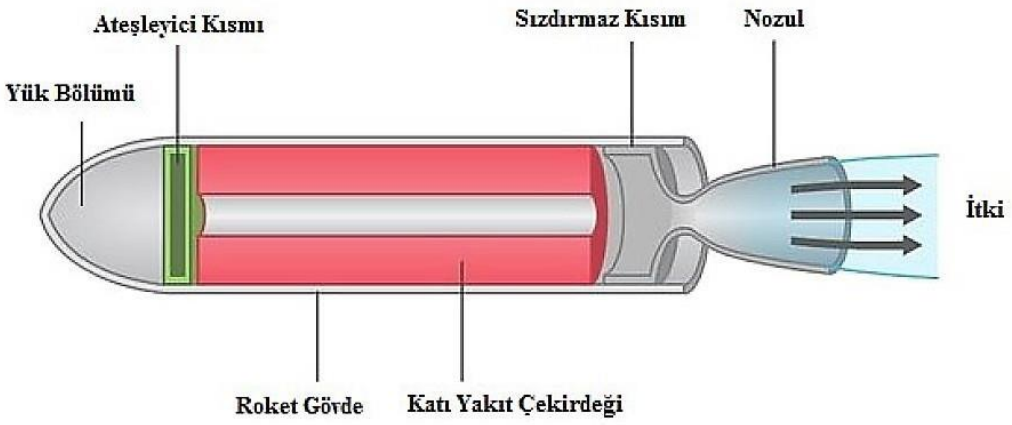
Hibrit yakıtlı motorlar genellikle, yanıcı katı yakıt çekirdeği yüzeyine sıvı oksitleyicinin tanktan kontrollü olarak verilmesi ile yanma esnasında yüksek basınçlı gaz üretim prensibine göre çalışan sistemlerdir. Bu motorlar istenildiğinde durdurulabilir ve tekrar çalıştırılabilir özelliğe sahiptirler. Hibrit yakıtlı motorlar, sıvı yakıtlı roket motorlarına yakın özgül itki ile çalışmaktadırlar ve sıvı yakıtlı roketlere göre daha güvenlidirler [14]. Şekil 1.3.'de görüldüğü gibi hibrit yakıtla çalışan roketlerde yakıcı ve yanıcının ayrı ayrı depolanması ve püskürtülen oksitleyicinin valf ve enjektör ile yanma odasına gönderilmesi, roketin kontrollü olarak çalışmasını sağlamaktadır.



Şekil 1.3. Hibrit Yakıtla Çalışan Roket Motoru [14]

1.6. Roket

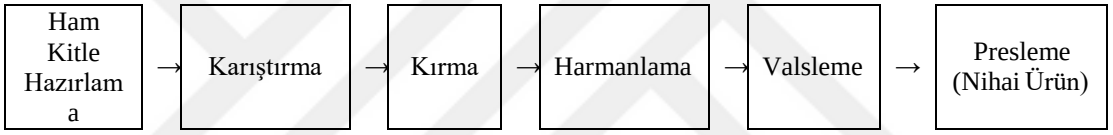
Roket, yüksek enerjili yakıt kullanım etkisinde itki oluşturabilen bir motora verilen genel isimdir. Roket motoru yanma odasında meydana gelen reaksiyon sonucunda açığa çıkan yüksek basınçlı gazların, tasarlanarak daraltılmış bir çıkıştan kontrollü olarak salınması ile istenilen itki meydana getirilir. Enerji dönüştürme aletlerinin ilke olarak en basitini roketler oluşturmaktadır. İtme, motorda kullanılan yakıtın termokimyasal enerjisini kinetik enerjiye çevirme ile sağlanır. Yakıtın tepkimeye sokulması ile oluşan gazlar nozuldan hızlandırılarak atılır ve itme elde edilir [24]. Kaba hatlarıyla roket resmi Şekil 1.4'te verilmiştir.



Şekil 1.4. Katı Yakıtlı Roket Görünümü [20]

Tez çalışmamızda 2019 yılı üretimi olan nitroselülöz bazlı yakıt (N5 yakıtı) incelenmiştir. Nitroselülöz bazlı yakıt turuncu renkli, roket motoruna sığacak şekilde preslenerek çubuk haline getirilmiş olarak üretilmektedir.

Nitroselülöz bazlı yakıt üretimi için (patlamayı sağlayan NG-NC ile beraber yanma hızının ayarlanması için kurşun bazlı malzemeler, depolama emniyeti için stabilizörler, kolay şekil verilebilmesi için plastikleştiriciler DEP, mum, vazelin vb.) malzemeler belirli oranda karıştırılarak ham kitle hazırlama ünitesinde homojen olarak karıştırılır. Karışım belirli süre sonra topaklaşmakta ve sertleşmektedir. Sertleşen yakıt kırma ünitelerinde yaklaşık 10 ± 0,2 mm çapına kadar küçültülmekte ve harmanlama ünitesinde karıştırılmaktadır. Harmanlanan karışım valsleme ünitesine gelerek levha hale getirilir. Levha halindeki yakıtlar presleme ünitesinde nihai ürün olan yakıt çubuğu haline getirilmektedir. Çubuk haldeki yakıt motor borusuna montajı yapılarak roketlerde kullanıma hazır hale getirilir. N5 yakıtına ait üretimi içeren iş akış aşamaları şematik olarak Şekil 1.5'te ve N5 yakıtının kimyasal bileşimi Çizelge 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5. Nitroselülöz Bazlı Yakıt Üretimi İş Akışı

Çizelge 1.5. Nitroselülöz Bazlı Yakıt (N5 Valslenmiş Levha Yakıt) Kimyasal Bileşimi [25]

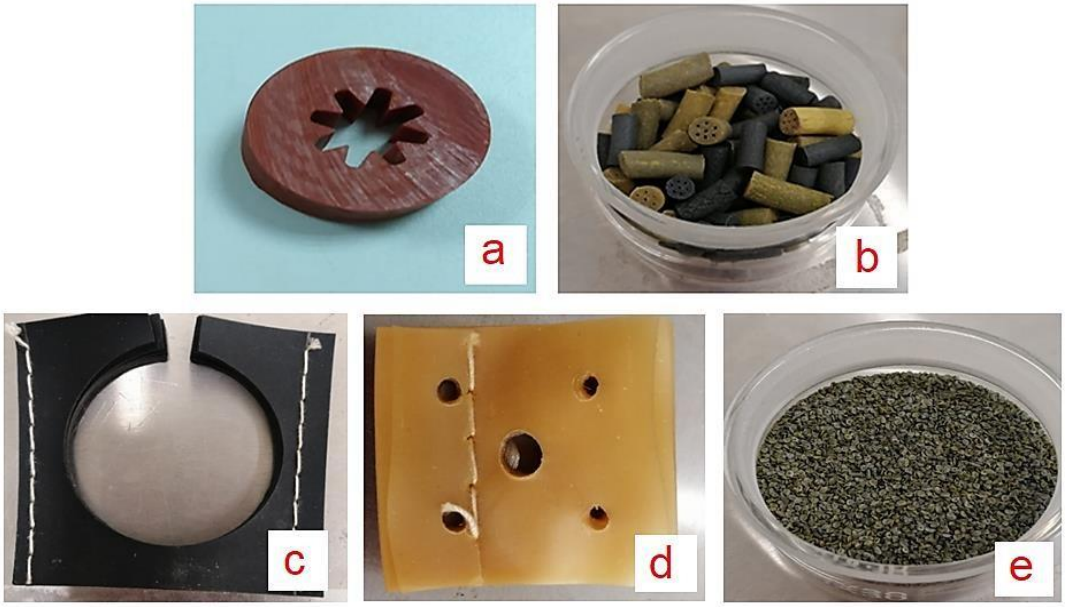
Malzeme Adı	(%)
Nem	< 0,6
NC (Nitroselüloz)	44,4 – 54,4
NGL (Nitrogliserin)	30,7 -39,7
DEP (Plastikleştirci)	7,0 – 13,5
2NDPA (Stabilizör)	1,7 – 2,3
H-101 (Kurşun Hekzoat, yanma hızı ayarlayıcı)	1,1 – 1,7
S-202 (Kurşun Salisilat, alev düzenleyici	1,0 – 1,6
C.WAKS	0,1 – 0,3
Patlama Isısı (Kalorifik Değer Ölçümü)	836 - 864 cal/g

1.7. Kararlık (Stabilite)

Bütün patlayıcı madde türleri kararlılık dereceleriyle birbirlerinden ayrılırlar. Patlayıcı maddeler söz konusu olduğunda depolama koşulları büyük önem arz etmektedir. Bazı patlayıcı maddeler sıcağa, soğuğa, basınca ve sarsıntıya dayanıklı değildir. Bir patlayıcı maddenin kararlılığı; normal depolama koşulları altında muhafaza edilme sürelerinin uzunluğu ve onun askeri kullanıma uygunluğunun belirlenmesi açısından önem arz etmektedir. Bu şartlar göz önünde bulundurularak yakıtların kararlı olması gerekmektedir. Yakıtlarda kararlılığı sağlamak ve depolama güvenliğini artırmak amacıyla yakıta üretim aşamasında stabilizör denilen malzemeler eklenmektedir.

1.7.1. Stabilizör

Tek bazlı, çift bazlı ve üç bazlı yakıtlarda üretim esnasında eklenen ve yakıtlarda yapısal kararlılığı sağlayan malzemeye "stabilizör'' denir. Stabilizör madde miktarı zamana bağlı olarak (yaşlanma ile doğru orantılı) ve dış etkenler vasıtasıyla (sıcaklık, nem, uv, titreşim vb.) azalmaktadır. Stabilizör azalması ile yakıtın yapısından NO, NO_2 gazları çıkışı başlar. Devamında ise azalma ile yakıt kararlılığını yitirmesiyle depolama güvenliğinin tehlikeye girmesine sebep olur. Çift Bazlı yakıtlarda kararlaştırıcı (stabilizör) olarak; DPA (Difenil Amin), 2-NDPA (2-Nitrodifenil Amin), EC (Etil Santralit), MC (Metil Santralit), Tertiary Bütil Atekol örneklerine ait görüntüler verilmiştir. Nitroselülöz bazlı yakıt içerisinde 2-NDPA stabilizör olarak kullanılmış ve test sonuçlarında 2-NDPA miktarının azalması takip edilmiştir.



Şekil 1.6. Çift Bazlı Roket yakıtı (a) Çift Bazlı Yakıt (b) 120 mm Çift Bazlı Havan Sevk Yakıtı (c) 60 mm Çift Bazlı Havan Sevk Yakıtı (d) ve Çift Bazlı Pul Barut (e)

1.8. Yaşlanma

Yaşlanma etkisi ile NC (Nitroselülöz) bazlı yakıtlarda zamana bağlı olarak stabilizör madde miktarında azalma, yapısında meydana gelen bozunmadan kaynaklı NO ve NO_2 gazlarının açığa çıkması ve molekül ağırlığının azalması gibi etkilere sebep olmaktadır. Yaşlanma; ısı, nem, uv, malzeme etkileşimleri, ozon vb. sebeplere bağlıdır. Yaşlanma doğal yaşlanma (üretim sonrası depolarda geçen süre) ve hızlı yaşlanma (sıcaklık, nem, titreşim vb. etkilere maruz bırakılma) olarak ikiye ayrılır.

1.8.1. Doğal Yaşlanma

Yakıtın fabrikada üretildiği tarihten itibaren normal saklama ve depolama koşullarında günümüze kadar geçen süreye *doğal yaşlanma* denir. Bu çalışmada kullanılan nitroselülöz bazlı yakıt (N5 yakıtı) MKE A.Ş'den temin edildi. Nitroselülöz bazlı yakıt 2019 yılında üretilmiş olup 2021 yılı Ocak ayına kadar tarihine kadar MKE A.Ş. deposunda normal koşullarda depolanmıştır ve bu süreden sonra hızlı yaşlandırma faaliyetlerine başlanmıştır. Bu amaçla yakıtın bugüne kadar geçirdiği süre de doğal yaşlanma (t_o=0) olarak adlandırılmıştır. Yakıtların ömür belirleme çalışmaları çok uzun süre gerektirir. Şekil 1.7'de 2019 yılında üretilen nitroselülöz bazlı yakıtın doğal ortamda yaşlanmanın etkisine maruz kalan digital fotoğrafı örnek olarak verilmiştir.

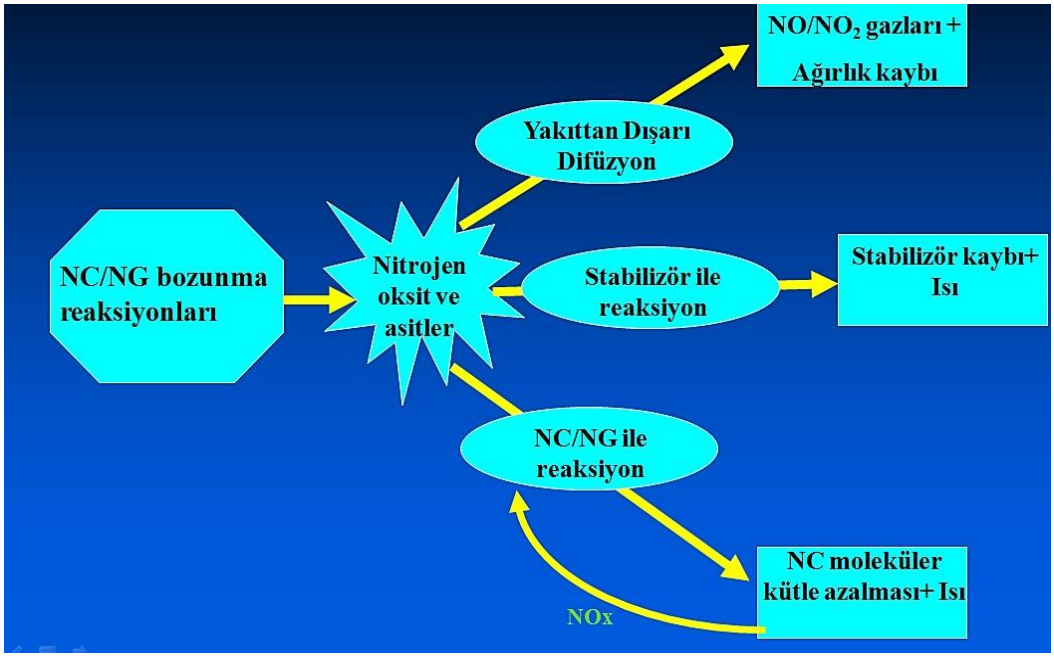


Şekil 1.7. Doğal Yaşlanmış Nitroselülöz Bazlı Yakıt Digital Fotoğrafı

1.8.2. Hızlı Yaşlanma

Yakıtın 3, 5, 10 yıl veya ne kadar süre ile güvenilir bir şekilde depolanabileceği ve kullanılabilirliğinin belirlemesi maksadıyla sistemli olarak yapılan (sıcaklık, nem, uv, titreşim, ozon vb.) yaşlandırma işlemlerine "hızlı yaşlandırma" denir. Hızlı yaşlandırma işlemi ağırlıklı olarak sıcaklık ortamında yapılmaktadır. Sıcaklığa ilave olarak nem, titreşim ortamı uygulanarak da hızlı yaşlandırma işlemi yapılmaktadır.

Hızlı yaşlanma işlemi sonrası elde edilen test sonuçlarından Arhenius modellemesi ile gerçek bozunma kinetiği tahmin edilir [26]. Hızlı yaşlandırma işlemi sırasında yakıtta meydana gelen reaksiyonlar Şekil 1.8'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Stabilizör Azalması ile Yakıt Yapısında Meydana Gelen Değişimler

Şekil 1.8’de görüldüğü gibi yakıtın yapısında meydana gelen değişimler bir takım tepkimeler ile gerçekleşmektedir. Bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerji miktarına “Aktivasyon enerjisi” denir. Her kimyasal tepkimenin kendine özgü bir aktivasyon enerjisi vardır. Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin yüksek olması o tepkimenin daha zor başlaması anlamına gelmektedir. Aktivasyon enerjisini yüksek ise tepkime hızı düşük olur. Aktivasyon enerjisini düşürmek için tepkimeye katalizör madde ilave edilir. Katalizör tepkimeye katılan ve tepkime hızını değişmesini sağlayan ve tepkime sonrası değişmeden ayrılan maddedir. Sıcaklık artışı aktivasyon enerjisini düşürmemekte olup tepkime için gerekli olan parçacıkların enerji düzeyinin artmasına neden olur.

Aktivasyon enerjisi" terimi İsveçli bilim adamı Svante Arrhenius tarafından 1889'da ifade edilmiştir. Arrhenius denklemi aktivasyon enerjisini, bir kimyasal reaksiyonun ilerlediği hız ile ilişkilendirir [26]. Buna göre;

$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$

(1.1) eşitliği vardır.

Burada

k: reaksiyon hızı katsayısı,

A: reaksiyonun frekans faktörü,

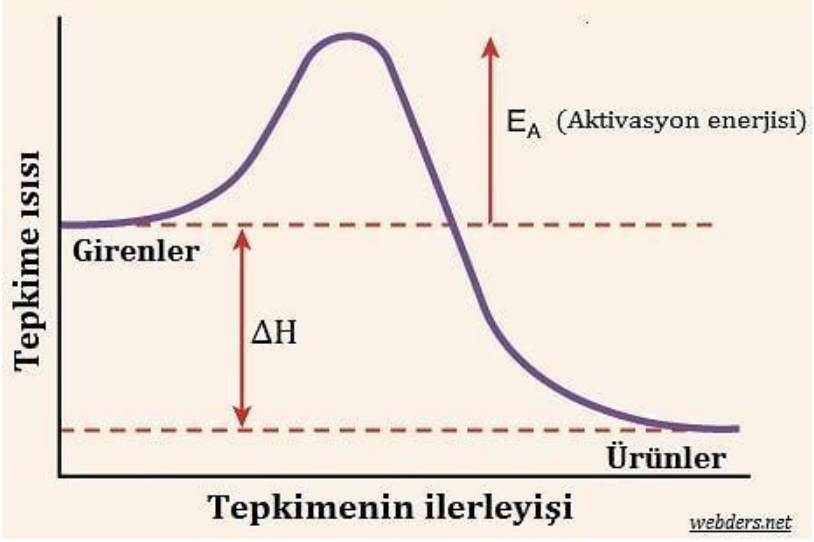
e: irrasyonel bir sayı (yaklaşık 2.718'e eşittir),

Ea: aktivasyon enerjisi,

R: evrensel gaz sabiti ve

T: Kelvin cinsinden mutlak sıcaklıktır.

Arrhenius denkleminden, reaksiyon gerçekleşme oranının sıcaklığa göre değiştiği görülebilir. Doğal olarak, bir kimyasal reaksiyonun daha yüksek bir sıcaklıkta daha hızlı ilerlediği buradan anlaşılabilir. Bununla birlikte, bir reaksiyon oranının sıcaklıkla azaldığı bazı "negatif aktivasyon enerjisi" durumu da vardır. Şekil 1.9’daki grafikte bir tepkimenin ilerleme sürecinde aktivasyon enerjisinin etkisi gösterilmiştir. Burada ΔH reaksiyonun entalpisidir.



Şekil 1.9. Tepkimenin İlerleme Sürecinde Aktivasyon Enerjisinin Etkisi [26]

Hızlı yaşlandırma işlemi; 40°C ile 80°C arasında 10'ar derecelik sıcaklık farkları ile, stabilizör kaybının asgari % 20, azami % 80'ine denk gelecek şekilde seçilen sıcaklıklarda yapılır. Stabilizör miktarındaki zamanla değişimi kaydedilir.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

Nitroselülöz bazlı yakıt Angelantani markalı climatic su 600 L ve 1000 L modeli, sıcaklık aralığı: -70ºC / +180ºC, nem aralığı: % 4 – % 98 arasında olan, hızlı ısıtma/soğutma yapabilen iki adet şartlandırma kabinlerinde % 60 nem ve 60ºC, 70ºC ve 80ºC'lerde sıcaklık uygulaması yapılarak hızlı yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan yaşlandırma işlemine ait parametreler Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Nitroselüloz Bazlı Yakıt Hızlı Yaşlandırma Çizelgesi

Nem (%)	Sıcaklık (^{O}C)	Süre (Gün)
60	60	30
		60
		90
		120
	70	14
		28
		42
		56
		70
	80	4
		8
		12
		16
		20

Tez çalışmamızda hızlı yaşlandırma işlemi 60°C'de (30-60-90-120 gün), 70°C'de (14-28-42-56-70 gün) ve 80°C'de (4-8-12-16-20 gün) % 60 nem ortamında sıcaklık ve nem simüle edilerek uygulanmıştır.

Hızlı yaşlandırma işlemi tamamlandıktan sonra DY ve HY yakıtlara sırasıyla Nem testi, Stabilizör Miktarı Tayini, Isı Akış Miktarı testi, Kalori Değeri Ölçümleri, Kütle

Kaybı testi, FTIR spektrumları ve SEM analizleri yapıldı. Kalori Değeri Ölçüm testi, FTIR spektrumları ve SEM cihazı ile Mikro Yapı İncelemesi işlemleri tek numune ile diğer testlerde iki numune ile çalışılarak analizler yapılmıştır.

2.1. Kullanılan Kimyasallar

1. Acetonitril, HPLC saflığında
2. Ultra Saf Su
3. % 2'lik sulu kalsiyum klorür çözeltisi (2 g $CaCl_2$ / 100 ml ultra saf su)
4. Numune yakmak için asgari % 99,5 saflıkta argon gazı
5. Benzoik asit

2.2. Kullanılan Cihazlar

1. Hassas terazi
2. fanlı etüv
3. desikatör
4. 100 cm^3 hacminde vezin kabı
5. 500 ml erlenmayer
6. Hassas terazi
7. Manyetik Karıştırıcı
8. Enjektör
9. Cam vial
10. 45 µL PTFE filtre
11. HPLC test cihazı
12. 10 - 500 µW/g aralığında ölçüm yapabilen Mikrokalorimetre cihazı.
13. Hacmi en az 2 cm^3 olan ve kapağı hava geçirmeyecek şekilde kapatılabilen numune kapları. Uygun veri toplama ve hesaplama sistemi.
14. Spatül
15. Isoperibol Bombalı Kalorimetre ve Oksijen Bombası
16. Sistemi standardize etmek yada numune yakmak için % 99,5 saflıkta oksijen gazı
17. Termometre
18. Yakma teli (10-11 cm)
19. Cetvel

20. 50 cm^3 hacminde cam tüp
21. Hassas Terazi
22. Isıtma Bloğu / Etüv
23. Desikatör

2.3. Nem Tayini

Nem tayini testi (BINDER markalı FD 115 E2 modeli) fanlı etüvde 100^{o}C'de 2 saat bekletilerek yapılmıştır.

Yaklaşık 10 g yakıt numunesi tartılarak darası alınmış numune kaplarına alındı. Numune kabının kapağı açık şekilde etüv içinde 100 ± 2°C sıcaklık ve atmosferik basınçta iki saat boyunca ısıtıldı. İki saat ısıtma işlemi sonrasında numuneler desikatör içinde soğumaya bırakıldı tartım alındı. İlk tartım ve son tartım arasındaki fark ilk tartıma oranlandı ve 100 ile çarpılarak % nem miktarı hesaplandı. Her bir numune için en az iki tekrar yapılarak, sonuçlar karşılaştırıldı. Eşitlik 2.2'de nem tayini hesabı gösterilmiştir.

$$\% \, Nem = \frac{W1-W2}{W1} \, x \, 100 \qquad (2.2)$$

W_1: Kurutmadan önceki ağırlık

W_2: Kurutmadan sonraki ağırlık

2.4. Stabilizör Miktarı Tayini

Yakıt içerisindeki stabilizör miktarı, HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi, Agilent marka 1200 serisi) cihazında 10 µL enjeksiyon hacminde, 1.0 mL/dak akış hızında, Agilent Eclipse XDB-C8 4.6 × 150 mm - 5 µm özellikli kolonda (40°C kolon sıcaklığında), 280 nm dalga boyunda, % 60 acetonitril - % 40 saf su taşıyıcı fazında ve DAD dedektör kullanılarak AOP-48 EDITION-II'ye göre yapılmıştır [27].

Bu test nitroselülöz bazlı yakıtların içeriğinde bulunan stabilizör miktarının hızlı yaşlanma ile değişimini tespit etmek ve uzun yıllar depolama sonucunda yakıt içerisindeki stabilizör miktarının güvenlik sınırının altına düşmediğini kontrol amacıyla yapılmaktadır [27].

Yaklaşık 1,0 g test numunesi tartılarak erlenmayere alındı. Üzerine 250 ml acetonitril ilavesi yapılarak manyetik karıştırıcıda 4 saat 200 rpm hızında karıştırılarak ekstraksiyon yapıldı. Üzerine 50 ml % 2'lik $CaCl_2$ ilavesi yapılarak 45 dakika kadar numune içinde bulunan (NC) nitroselülozün tamamen dibe çökmesi sağlandı. Bu işlem sonucunda NC tabaka olarak erlenmayer dibine çökertildi. Nitroselülozün çökmesi sonucunda numune enjektöre alınarak PTFE filtre yardımı ile süzüldü ve süzüntüden 1-2 ml viallere (numune kabı) alındı. Viallere alınan süzüntü HPLC ile analiz edildi.

2.5. HFC ile Isı Akış Miktarı Tayini

Isı akış miktarı tayini testi TA Instrüment markalı HFC TAMIII modeli cihazda STANAG 4582'ye göre 80°C'de 10,6 günde yapılmıştır. Bu testte bölüm 2.2'de yer alan Stabilizör Miktarı Tayini testi gibi uzun yıllar depolama sonucunda nitroselülöz bazlı yakıt içerisindeki stabilizör miktarının güvenlik sınırının altına düşmediğini kontrol amacıyla yapılmaktadır.

Yakıt 1-2 mm lik parçalar halinde kesildi, elde edilen parçalar iyice karıştırıldı ve karışımdan test tüplerini dolduracak kadar en az 3 g numune spatül yardımıyla alındı. Numune tüpe alındıktan sonra test sıcaklığına ayarlanmış olan ısıtma bloğunda (80°C'de) yaklaşık 24 saat şartlandırıldı. Bunun amacı ise ısı akış kalorimetesinin çok hassas ölçüm aralıklarına sahip olması sebebiyle yüksek ısı farkı gibi etkenlerden dolayı hatalı sonuç elde edilmesin önlenmesidir. Aksi durumda cihaz hatalı sonuç verebilir. Bekleme süresi sonunda numune HFC cihazına bağlandı ve STANAG 4582'ye göre 80°C'de 10,6 gün bekletildi [28]. HFC testi için hazırlanan numune örnekleri de Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.1. HFC Test Numunelerine ait Görüntüler

2.6. Kalori Değeri Ölçümü Testi

Kalori değeri ölçümü testi bombalı kalorimetre cihazı (PARR marka 1356 modeli) ile yakıtların içeriğindeki kalori miktarını tespit etmek için yapılmıştır.

Yaklaşık 1.0 g test numunesi tartılarak numune kabına yerleştirildi. Yakma teli numuneye değecek şekilde numune kabına bağlandı, yakma teli numune kabına temas etmemelidir. Aksi takdirde numune ateşleme yapmaz ve sonuç alınamaz. Cihazın bombasına bağlanan gazın (Argon gazı) basıncı numune üzerinden 40 atm basıncını geçmeyecek şekilde geçirilerek (yaklaşık 15 saniye) inert ortam sağlandı. Gaz geçirilen bomba cihaza bağlandı ve ateşleme yapıldıktan sonra bomba açıldı. Bomba içinde yanmanın ardından kalan tel uzunluğu ölçüldü. Başlangıçtaki tel miktarından çıkarılarak aşağıdaki denklemle yakıtın kalori değeri hesaplaması yapıldı. (Numune kabı içerisindeki yanmayan ateşleme teli çıkartılarak cm cinsinden ölçülür. Bu değer test öncesinde kullanılan tel miktarından çıkartılır. Telin yanma boyunca vermiş olduğu kalori miktarı hesaplanır.)

Kullanılan telin kalori miktarı (cal): Kullanılan tel uzunluğu (cm) × 2.3 cal/cm

Kalorimetrenin kalorifik değeri Eşitlik 2.3'e göre hesaplanır.

Kalorimetre kal. değeri: Sıcaklık farkı (^{0}C) ×Enerji eş değeri (cal/$^\circ$C)

$$Kalori\ Değeri = \frac{Kalorimetre\ Kal.Değeri\ (cal) - \ Kullanılan(Yanan)\ telin\ kalori\ miktarı\ (cal)}{Numune\ Ağırlığı\ (g)} \quad (2.3)$$

2.7. Kütle Kaybı Testi

Kütle kaybı testi yakıtın sıcaklığa karşı bozunma hızını gözlemlemek maksadıyla Unıblok cihazında (OZM markalı UNB-HBA40 modeli ısıtma bloğunda) AOP7'ye göre 90°C'de 5 gün aralıklarla ölçüm alınarak yapılmıştır. Kütle kaybı testi yaklaşık 30 mm çapında, 150 mm yüksekliğinde ve 50 cm^3 hacminde rodajlı kapaklı deney tüplerine 5 ± 0,2 g numune tartılarak yapılır. Zaman içerisinde tartım alınmasıyla gözlenen kütle kaybı, etüv veya ısıtma bloklarından periyodik olarak numunenin çıkarılmasıyla tayin edilir.

AOP7'ye göre kütle kaybı testi için her biri 5 g olan yakıt/barut numuneleri, cam tüplerde 75°C'de etüvler içerisinde veya 90°C'de metal ısıtma bloklarında ısıtılır.

Zaman içerisinde gözlenen kütle kaybı, etüv veya ısıtma bloklarından periyodik olarak numune çıkarılması ile tayin edilir. 75°C'deki ölçümler yaklaşık olarak 30, 60, 90 vb. gün sonunda etüvden numune alınması ile yapılmaktadır. 90°C'deki numune alma periyotları ise 5'er gündür. Bu süreler içerisinde gözlenen kütle kaybının zamana karşı grafiği çizilir [29].

Yapılan test sıcaklığına göre numunelerin tartım alma işlemi gün ve saatleri değişmektedir. AOP7'ye göre 90oC'deki numune alma periyotları 5 gün olarak belirlenmiştir. Ancak daha detaylı veri toplanması amacıyla istenilen durumlarda günlük olarak tartım alınabilmektedir. Tartım işleminde numune ile cam tüp beraber tartılır ve toplam ağırlıktan başlangıçta sabit tartıma getirilmiş cam tüpün ağırlığı çıkartılarak numune ağırlığı hesaplandı. Ölçümler, oto-katalitik bozunma tepkime başlangıcını gösteren zaman olan yakıtın/barutun kütle kaybında ani ve keskin bir artışın gözlendiği zamana kadar devam etmelidir [29].

Oto-katalitik bozunma gözlenemiyorsa, kütle kaybı % 10'a ulaşıncaya kadar yakıt ve barut ısıtma sürelerinin devam etmesi gereklidir. Çoğu roket yakıtının kararlı olup olmadığının değerlendirilmesi yapıldığında, kütle kaybının % 3'e ulaştığı ısıtma süresi testin bitirilmesi için yeterli olacaktır [29].

Değerlendirme için gerekli veriler kütle kaybına karşı zaman grafiği çizilerek elde edilir. Genellikle bu değerlendirme zamanı % 3 kütle kaybına ve oto-katalitik tepkimenin başlangıcına karşılık gelen ısıtma süreleridir [29].

Doğal yaşlanmış 5 g yakıt numunesi sabit tartıma getirilmiş olan cam tüp içine konuldu. Numune konulan cam tüpler ağzı kapatılarak 90°C'de metal ısıtma bloklarında ısıtıldı. AOP7'ye göre test sıcaklığı 90°C olduğundan her 5 günde bir tartım yapıldı. Zaman içerisinde tartım alınmasıyla gözlenen kütle kaybı hesabı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı ve Kütle Kaybı-Zaman grafiği çizildi. AOP7'ye göre kütle kaybı miktarının %3'e ulaştığı noktada test sonlandırılmalıdır [29]. Teorik olarak yakıtın kütle kaybı 20-25 gün arasına denk gelmektedir. Çalışmamızda yakıtın tamamen bozunmasını görebilmek maksadıyla son noktaya kadar gidilmesi ve gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Bu maksatla teste devam edilmiş ve yakıtın 36.gün sonunda tamamen bozunduğu gözlemlenmiştir. Ağırlık kaybı hesabı Eşitlik 2.4'e göre yapılır.

$$\% \, Ağırlık \, Kaybı = \frac{W1 - W2}{W1} \, x \, 100 \quad (2.4)$$

W1: İlk numune ağırlığı

W2: Son numune ağırlığı

2.8. Mikro Yapı İncelemesi

Doğal yaşlanma ve hızlı yaşlandırma sonrası numunelerin yapısında meydana gelen değişimleri gözlemlemek ve değerlendirme yapmak maksadıyla mikro yapı incelemesi (SEM cihazı ile) yapılmıştır. SEM cihazı ile ×100 - ×500 ve ×1500 kat büyütmeler yapılarak yakıtın 3 farklı bölgesinden görüntüler alınmıştır. Görüntü alma işlemi Kırıkkale Üniversitesi'nde bulunan KÜBTUAM SEM laboratuvarında (JEOL markalı JSM 5600 modeli) elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

2.9. FTIR Testi

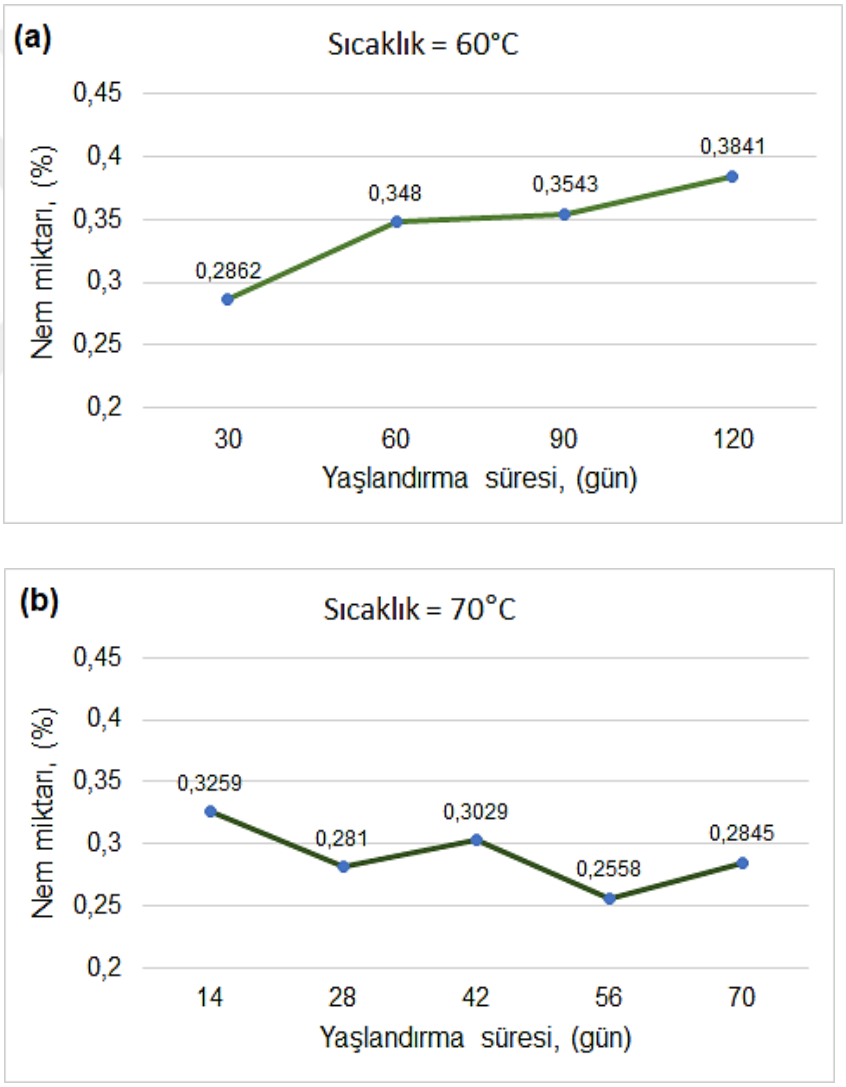
FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi) testi Perkin Elmer markalı Spectrum-100 modeli cihazda yapılmıştır. FTIR cihazı ile kızılötesi dalga boyunda (0,75-1000 μm arası) ışınım yayılımı ile elde edilen spektrumlar ile maddelerin yapısında bulunan kimyasal bağların tespit edilmesi prensibine dayanır.

FTIR testi için DY ve HY test numuneleri yaklaşık 0.5 mm çapındadır. Bu sebeple numunelere küçültme işlemi uygulanmadan teste tabi tutulmuştur. Numune cihaza yerleştirilmeden önce Background spektrumu alındı. Daha sonra yakıt numunesi cihaza yerleştirildi ve 400 - 4000 cm^{-1} aralığında dalga boyu taraması yapılarak spektrum alındı. Elde edilen spektrum sonucuna göre cihazın kütüphanesinden yararlanılarak değerlendirme yapıldı.

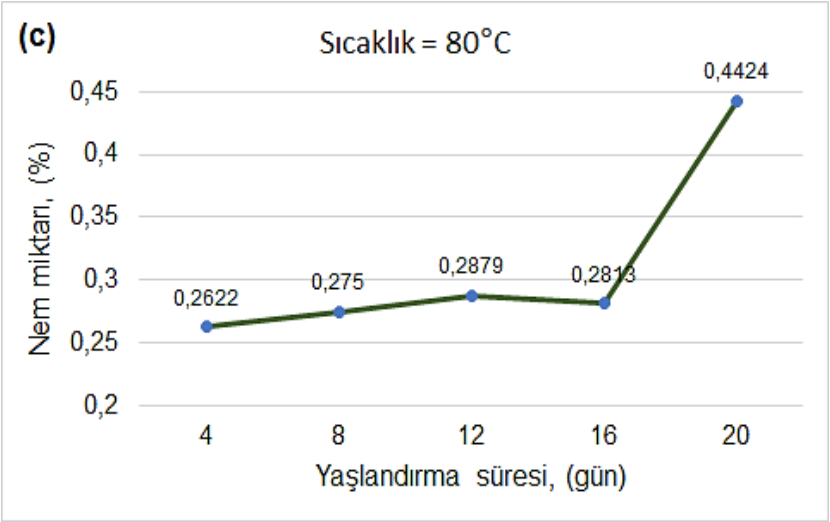
3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Nem Tayini Test Sonuçları

Doğal yaşlanma ve hızlı yaşlandırma sonrası % 60 nemli ortamda 60°C, 70°C ve 80°C sıcaklıklarda yapılan Nem Tayini Testinde elde edilen verilere göre oluşturulan grafikler Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. 60°C, 70°C ve 80°C'de Yaşlandırma Sonucu Nem Miktarları Grafiği

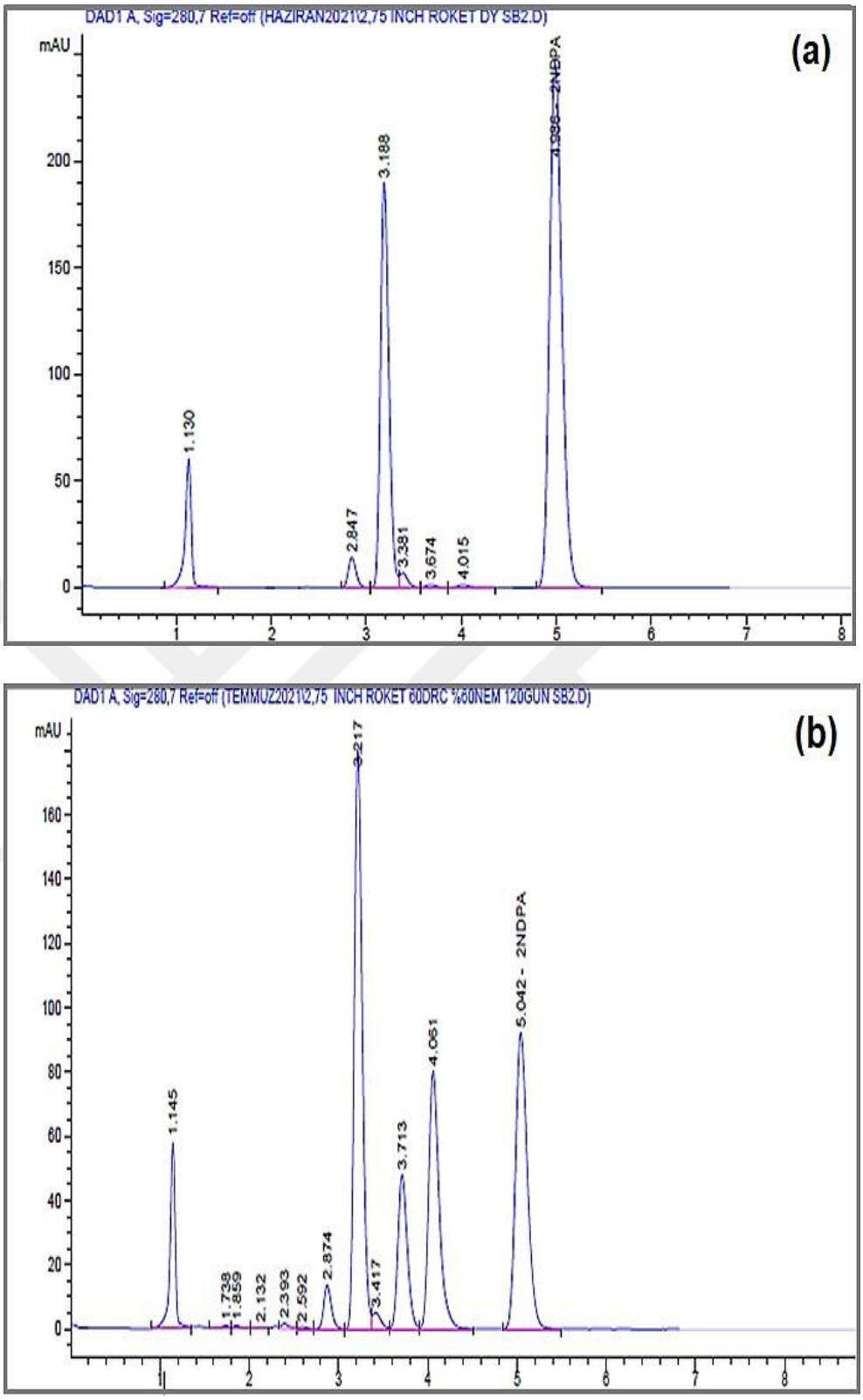


Şekil 3.1. (Devamı) 60°C, 70°C ve 80°C'de Yaşlandırma Sonucu Nem Miktarları Grafiği

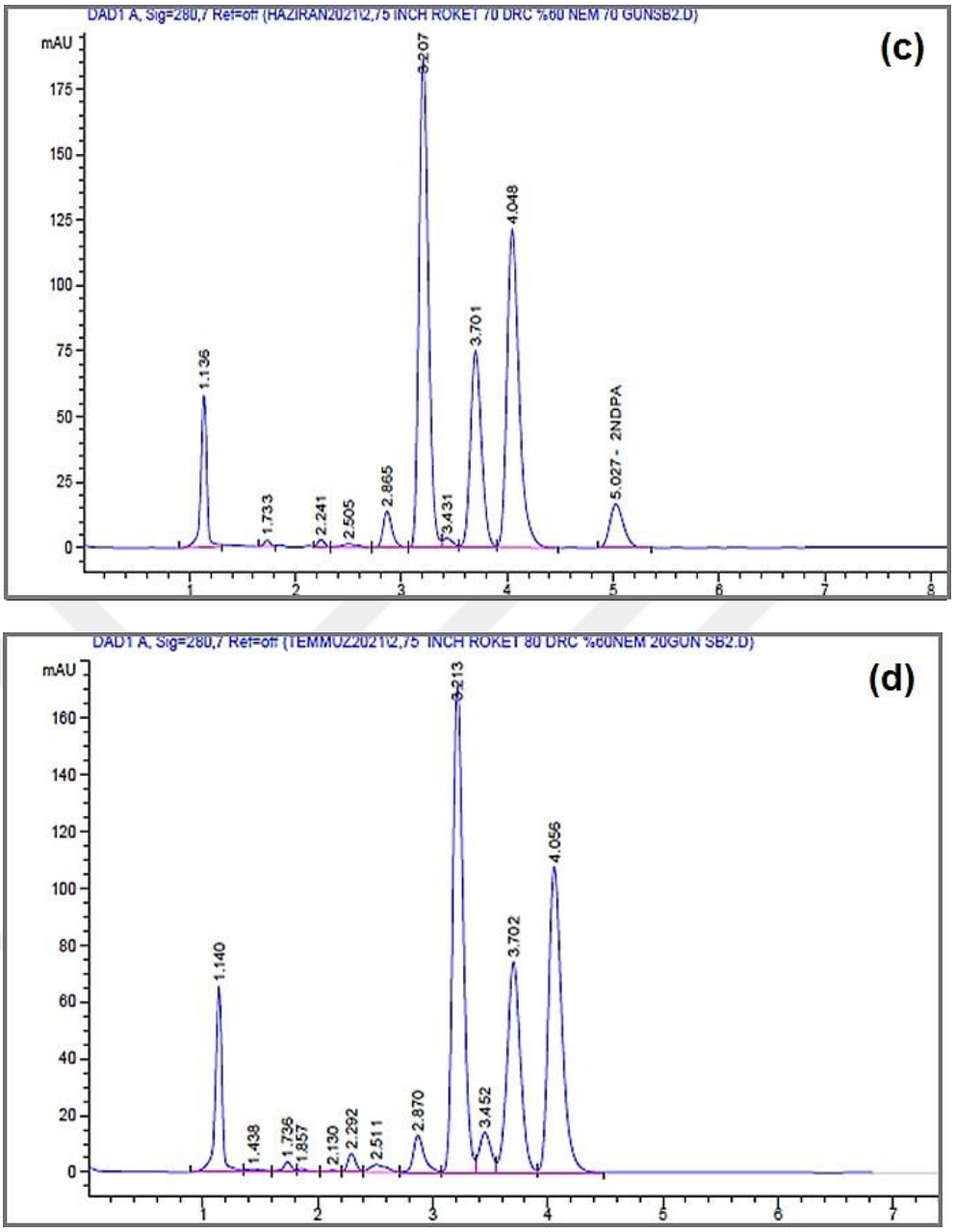
Elde edilen test sonuçlarına göre nem miktarının yapılan yaşlandırma sonrasında da yakıtın üretim değeri olan azami % 0,6 değerini geçmediği görülmüştür [25]. Buradan yakıtın uzun süre nem ortamına ve sıcaklığa maruz kalmasına rağmen nemden etkilenmediği gözlemlenmiştir. DY yakıttan % 0,4413 nem değeri elde edilmiştir. HY sonrası yapılan nem testlerinde DY yakıtın nem değerlerinden daha düşük sonuçlar elde edilmiş ancak 80°C 20 gün yaşlanmış numuneden % 0,4524 nem değeri elde edilmiştir. Bu değer DY nem değerinden yaklaşık %1 fazla olarak bulunmuştur. Yakıtın nem miktarına bağlı olarak performansında etki olmayacağı değerlendirilmektedir.

3.2. Stabilizör Miktarı Tayini Test Sonuçları

Nitroselüloz bazlı yakıta % 60 nem ortamındaki hızlı yaşlandırma sonrası HPLC cihazından elde edilen sonuçlara ait grafikler (DY, 60°C'de 120 Gün, 70°C'de 70 Gün ve 80°C'de 20 Gün numunelerin Kromatogramları) Şekil 3.2'de verilmiştir.



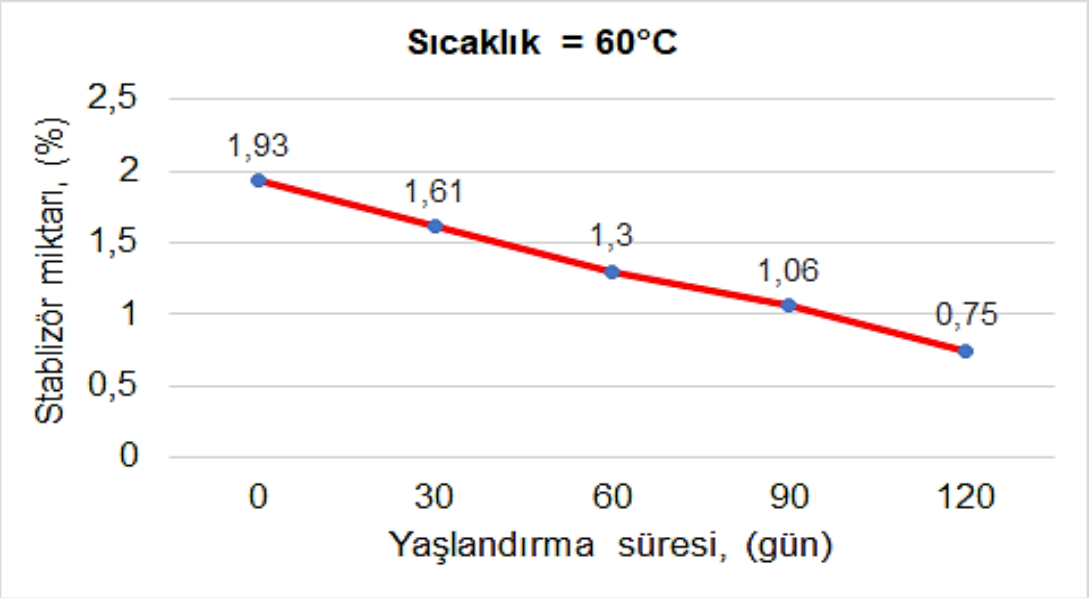
Şekil 3.2. HPLC Kromatogramları DY (a), 60 °C'de 120 Gün (b), 70 °C'de 70 Gün (c) ve 80 °C'de 20 Gün Yaşlandırılmış (d)



Şekil 3.2. (Devamı) HPLC Kromatogramları DY (a), 60 °C'de 120 Gün (b), 70 °C'de 70 Gün (c) ve 80 °C'de 20 Gün Yaşlandırılmış (d)

Test sonuçlarında 70 °C'de 70 gün ve 80 °C'de 16 gün yaşlandırma yapılan numunelerin AOP-48 EDITION-II'ye göre % 0.2 değerinin altına düştüğü, 80°C'de 20 gün yaşlandırma sonucunda stabilizör miktarının tamamen yok olduğu gözlemlenmiştir. Stabilizör olarak yakıtın üretim aşamasında 2-NDPA kullanılmış ve kromatogramlarda beşinci dakikada elde edilen pik takip edilerek değerlendirilmiştir. Yaşlanmanın etkisi ise stabilizör miktarında gözle görülür azalma oluştuğu buna bağlı olarak yakıtın yapısında bozunma meydana geldiği, meydana gelen

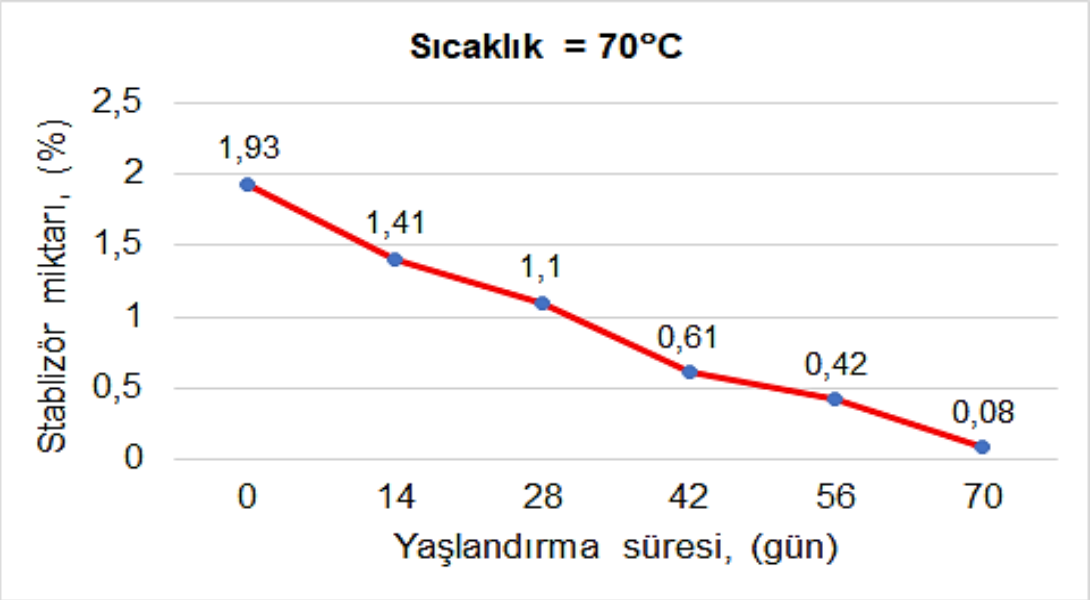
bozunmanın AOP48 EDITION II'ye göre zamanla yakıt içerisindeki stabilizörün bozunmaya başladığının gözlemlenmesi tez çalışmamızı desteklemiş olup, depolama açısından tehlike yarattığı değerlendirilmektedir [27].



Şekil 3.3. 60°C'de Yaşlandırma Sonucu Stabilizör Miktarı Değişimi

Stabilizör miktarının 60°C'de % 60 nem ile yaşlandırma sonuçlarına göre yakıtın en uzun süre olan 120 gün yaşlandırma süresi sonunda % 0,75 değerine kadar düştüğü görülmüştür. AOP-48 EDITION-II'ye göre % 0,2 değerinin üzerinde kalarak depolama emniyeti açısından tehlike arz etmediği değerlendirilmektedir. SEM görüntülerine göre 60°C'de 60 gün yaşlandırma süresi sonunda ucu sivri lif benzeri bir yapı oluştuğu gözlemlendi. Bu yapının yaşlandırma süreleri arttıkça daha da arttığı gözlemlendi.

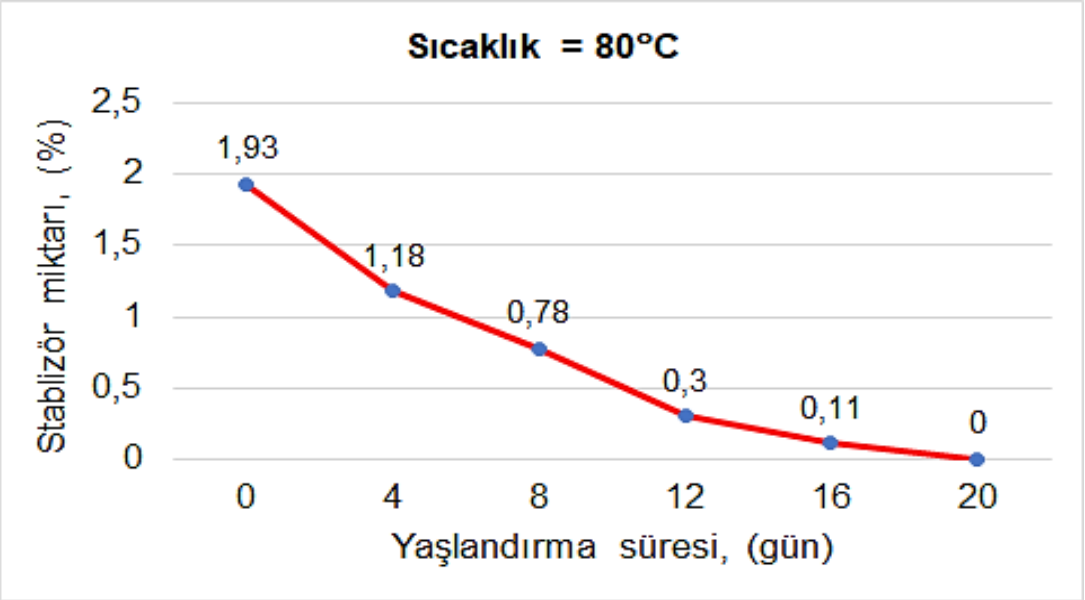
Bu ucu sivri lif benzeri yapının yakıt içindeki stabilizör azalmasının ve bozulmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.



Şekil 3.4. 70°C'de Yaşlandırma Sonucu Stabilizör Miktarı Değişimi

Stabilizör miktarının 70°C'de % 60 nem ile yaşlandırma sonuçlarına göre yakıtın 56 gün yaşlandırma süresi sonuna kadar % 0,42 değerine kadar düşerek AOP-48 EDITION-II'ye göre asgari % 0,2 değerinin üzerinde kaldığı, depolama emniyeti açısından tehlike arz etmediği, 70°C'de en uzun süre olan 70 gün yaşlandırma süresi sonunda % 0,08 değerine kadar düştüğü gözlemlenerek AOP-48 EDITION-II'ye göre asgari % 0,2 değerinin altında kaldığı, bu süre sonuna kadar yapılan yaşlandırma işleminin depolama emniyeti açısından tehlike arz ettiği değerlendirilmektedir. SEM görüntülerine göre 70°C'de 28 gün yaşlandırma süresi sonunda sivri lif benzeri bir yapı oluştuğu gözlemlendi. Bu yapının yaşlandırma arttıkça daha da arttığı gözlemlendi. Sıcaklığın bozunma hızını artırdığı gözlemlendi.

Bu sivri lif benzeri bir yapının yakıt içindeki stabilizör azalmasının ve bozulmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.



Şekil 3.5. 80°C'de Yaşlandırma Sonucu Stabilizör Miktarı Değişimi

Stabilizör miktarının 80°C'de % 60 nem ile yaşlandırma sonuçlarına göre yakıtın 12 gün yaşlandırma süresi sonuna kadar % 0,30 değerine kadar düştüğü AOP-48 EDITION-II'ye göre asgari % 0,2 değerinin üzerinde kaldığı, depolama emniyeti açısından tehlike arz etmediği, 80 derecede 16 gün sonunda % 0,11 değerine düştüğü AOP-48 EDITION-II'ye göre asgari % 0,2 değerinin altında kaldığı, bu süre sonuna kadar yapılan yaşlandırma işleminin depolama emniyeti açısından tehlike arz ettiği ve 80°C'de 20 gün yaşlandırma sonucunda stabilizör miktarının % 0,00'a düşerek tamamen tükendiği AOP-48 EDITION-II'ye göre asgari % 0,2 değerinin altında kaldığı, bu süre sonuna kadar yapılan yaşlandırma işleminin depolama emniyeti açısından tehlike arz ettiği değerlendirilmektedir.

SEM görüntülerine göre 80°C'de 4 gün yaşlandırma süresinde yapı olarak sivri lif benzeri bir yapı oluştuğu gözlemlendi. Bu yapının yaşlanma arttıkça daha da arttığı gözlemlendi. Sıcaklığın bozunma hızını artırdığı gözlemlendi. Bütün bu sonuçlara göre stabilizör miktarının % 1,30'dan itibaren başlayarak stabilizör miktarının daha aşağıya düşmesiyle yapıdaki bozunmanın hızlandığı, lif benzeri yapının bu aralıklarda oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir.

3.3. HFC Test Sonuçları

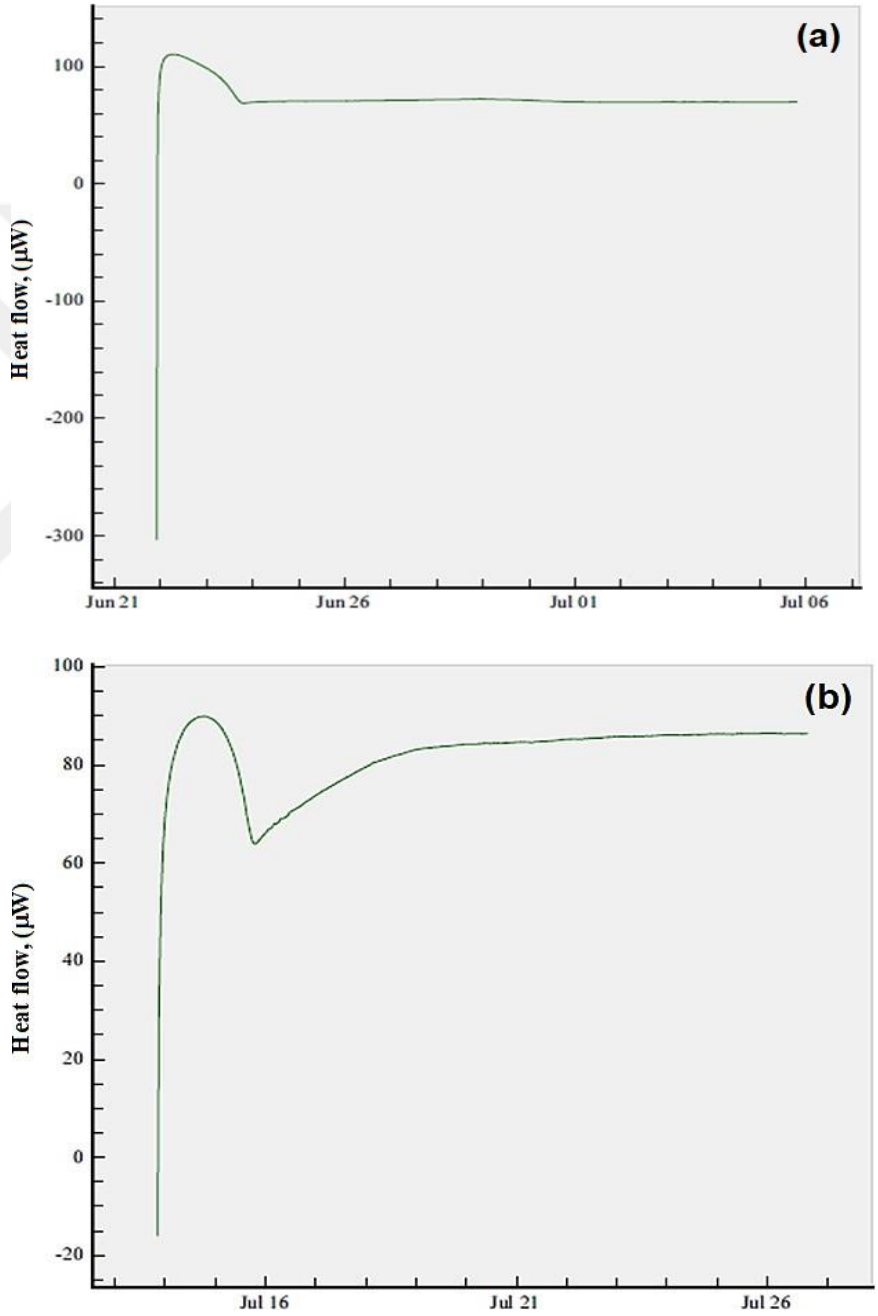
Nitroselüloz bazlı yakıta HFC cihazı ile yapılana ısı akış değeri testi sonucunda cihazdan elde edilen termogramlardan STANAG 4582'ye göre azami 114 µw/g

geçip geçmediği kontrol edilmiştir. HFC cihazı ile testi sonucunda elde edilen ısı akış değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

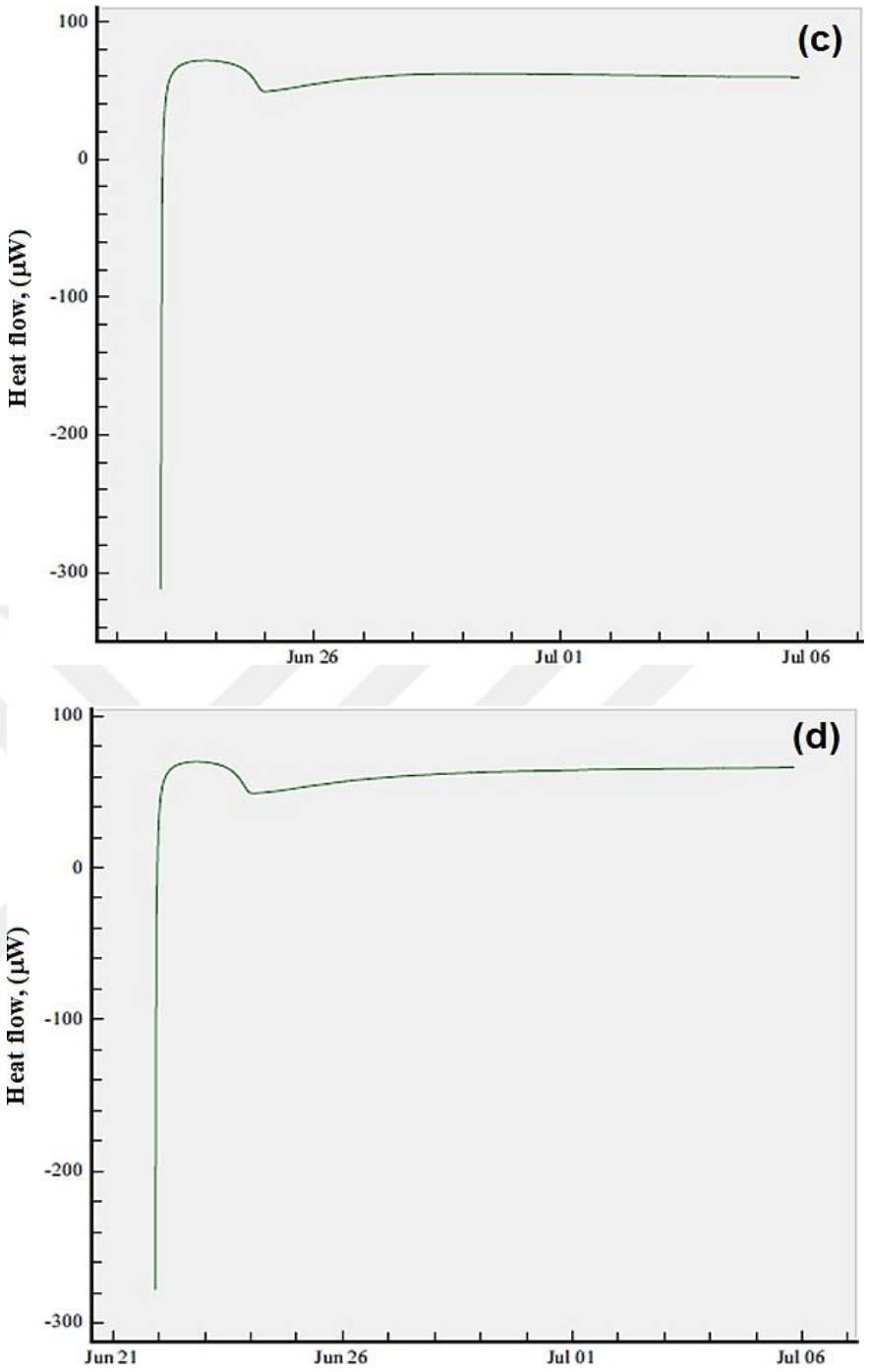
Çizelge 3.1. Nitroselülöz Bazlı Yakıt HFC (Isı Akış Kalorimetresi) Testi Sonuçları

Sıcaklık	**Gün**	**Numune No**	**Sonuç (µw/g)**	**Ortalama (µw/g)**
DY	0	1	73,109	73,683
		2	74,256	
60°C	30	1	87,533	84,895
		2	82,256	
	60	1	91,944	88,821
		2	85,697	
	90	1	74,319	76,760
		2	79,200	
	120	1	82,361	82,299
		2	82,237	
70°C	14	1	88,349	86,568
		2	84,786	
	28	1	73,086	73,619
		2	74,152	
	42	1	72,291	72,210
		2	72,128	
	56	1	69,533	71,372
		2	73,210	
	70	1	66,653	63,596
		2	60,539	
80°C	4	1	78,315	79,265
		2	80,214	
	8	1	71,533	72,855
		2	74,177	
	12	1	73,251	73,693
		2	74,135	
	16	1	68,268	67,667
		2	67,066	
	20	1	62,010	61,897
		2	61,783	

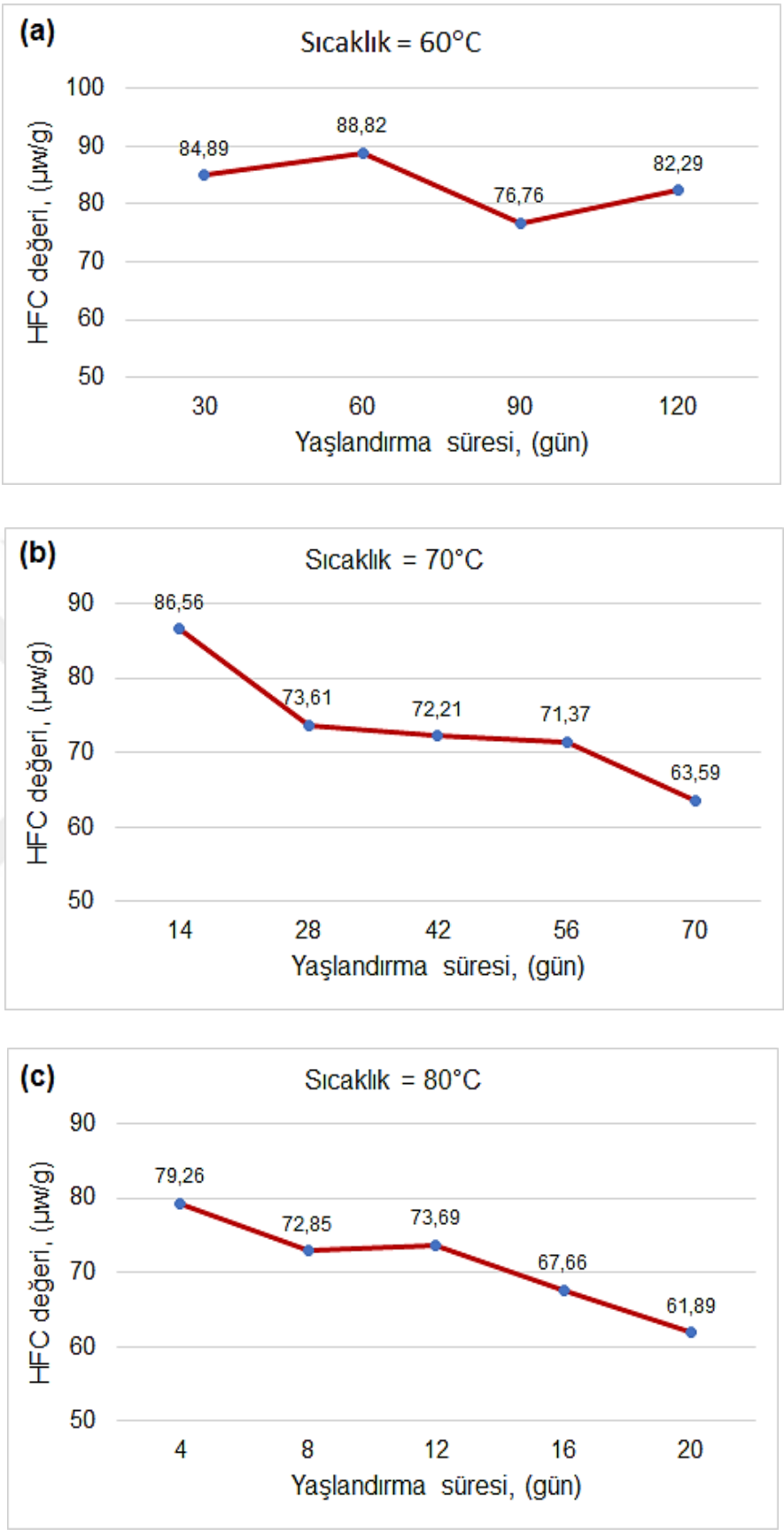
DY ve HY yakıt numunelerine ait ısı akış değerlerinin STANAG4582'ye azami 114µw/g'ı geçmediği dolayısıyla DY ve HY yakıtın STANAG4582'ye göre ısı akış kalorimetresi değerlerinin uygun olduğu gözlemlenmiştir [28]. HFC cihazı ile yapılan test sonrası elde edilen DY, 60°C'de 120 gün, 70°C'de 70 gün ve 80°C'de 20 gün test sonuçlarını gösteren grafikler Şekil 3.6'da verilmiştir. Test sonucu cihazın verdiği ısı akışının zamana karşı değişimini gösteren HFC termogramları Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.6. DY(a), 60°C'de 120 Gün (b), 70°C'de 70 Gün (c) ve 80°C'de 20 Gün Yaşlanmış (d) HFC Termogramları



Şekil 3.6. (Devamı) DY(a), 60°C'de 120 Gün (b), 70°C'de 70 Gün (c) ve 80°C'de 20 Gün Yaşlanmış (d) HFC Termogramları

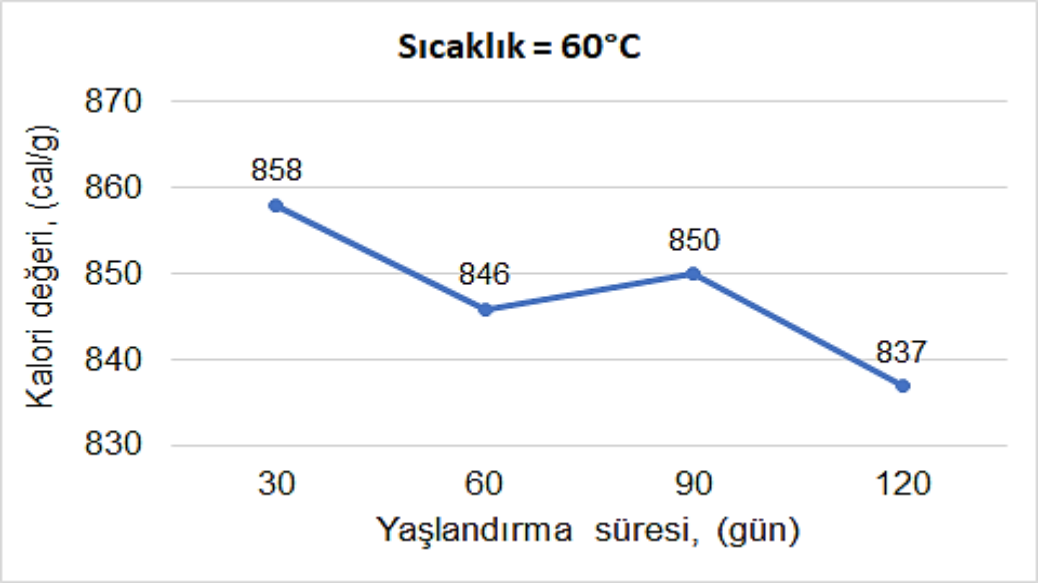


Şekil 3.7. 60°C, 70°C ve 80°C'de Yaşlandırma HFC Değerleri Grafiği

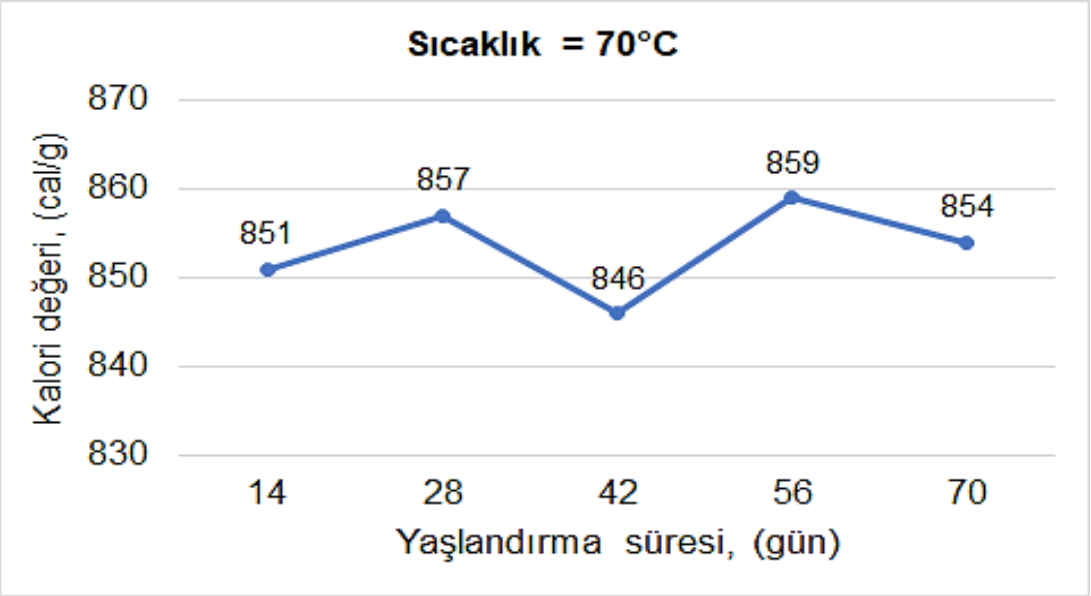
HFC cihazı ile yapılan ısı akış kalori ölçüm değerleri incelendiğinde 60, 70 ve 80°C yaşlandırma sonucuna göre elde edilen grafiklerde 88,82 µw/g değerini geçmediği gözlemlenmiştir. Elde edilen değerler STANAG 4582'ye göre 80°C 10,6 gün süreye göre değerlendirilmiştir. Bu süre sonucunda yakıtın ısı akış değerlerinin 114 µw/g değerini aşmadığı, ısısal kararlığını yitirmediği değerlendirilmektedir. Ancak stabilizör azalması gözlemlenirken HPLC testleri ile birlikte değerlendirilmektedir. Yakıt ısı akışı olarak kararlı olmasına karşın stabilizör azalması AOP48 EDITION II'ye göre % 0,2 değerinin altına düşmesi sebebiyle kararlılığını yitirmiş olarak kabul edilmektedir.

3.4. Kalori Değeri Ölçüm Test Sonuçları

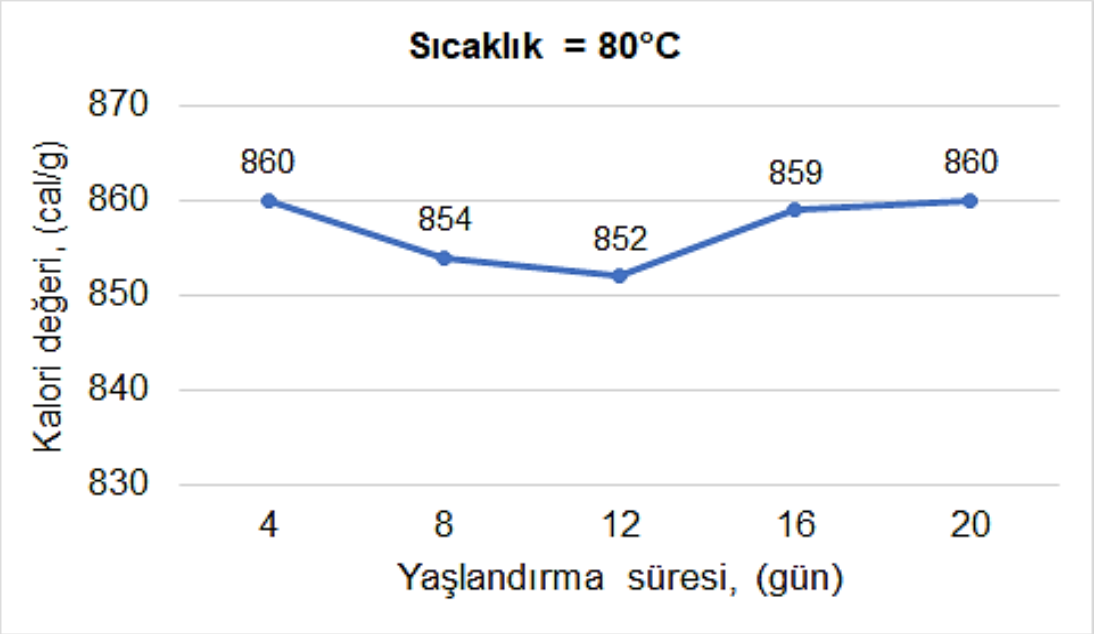
Kalori Değeri Ölçüm Test sonuçları incelendiğinde asgari 836 cal/g ve azami 864 cal/g değerini geçip geçmediği kontrol edilerek değerlendirilmiştir. Yapılan testler sonucunda yakıtın yaşlanma etkisi ile kalori değerinde gözle görünür değişiklik olmadığı verilen limit değerler arasında kaldığı görülmüştür [25]. Kalori Değeri Ölçüm Test sonuçları onrası elde edilen değerlerden çizilen grafikler Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. 60°C'de Yaşlandırma Kalori Değeri Ölçümü



Şekil 3.9. 70°C'de Yaşlandırma Kalori Değeri Ölçümü



Şekil 3.10. 80°C'de Yaşlandırma Kalori Değeri

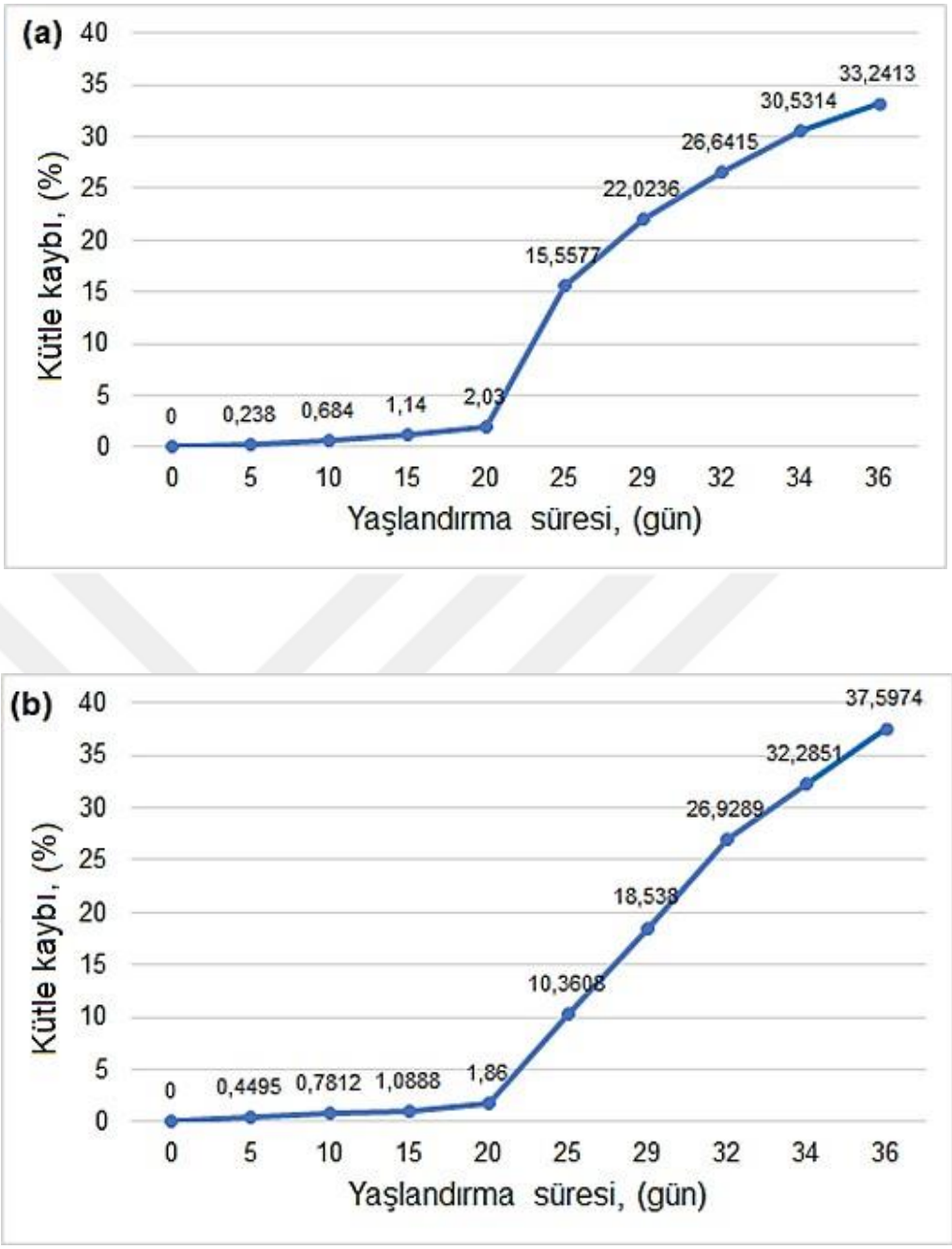
60°C'de yapılan yaşlandırma işlemleri sonucunda yakıtın kalori değerinde gözle görünür şekilde değişim olmadığı, yakıt için alt ve üst sınır değerlerin dışında sonuç alınmadığı, yaşlanmanın kalori değerini etkilemediği gözlemlendi.

70°C'de yapılan yaşlandırma işlemleri sonucunda yakıtın kalori değerinde gözle görünür şekilde değişim olmadığı, yakıt için alt ve üst sınır değerlerin dışında sonuç alınmadığı, yaşlanmanın kalori değerini etkilemediği gözlemlendi.

80°C'de yapılan yaşlandırma işlemleri sonucunda yakıtın kalori değerinde gözle görünür şekilde değişim olmadığı, yakıt için alt ve üst sınır değerlerin dışında sonuç alınmadığı, yaşlanmanın kalori değerini etkilemediği gözlemlendi. Doğal Yaşlanma ve Hızlı Yaşlandırma sonrası yapılan Kalori Değeri Ölçüm Test sonuçlarına göre yakıtın kalori değerinde hızlı yaşlanma etkisi ile değişim olmadığı gözlendi. Bu durum bize yakıttaki hızlı yaşlanmanın kalori değeri üzerinde gözle görünür bir etkisi olmadığını göstermiştir.

3.5. Kütle Kaybı Test Sonuçları

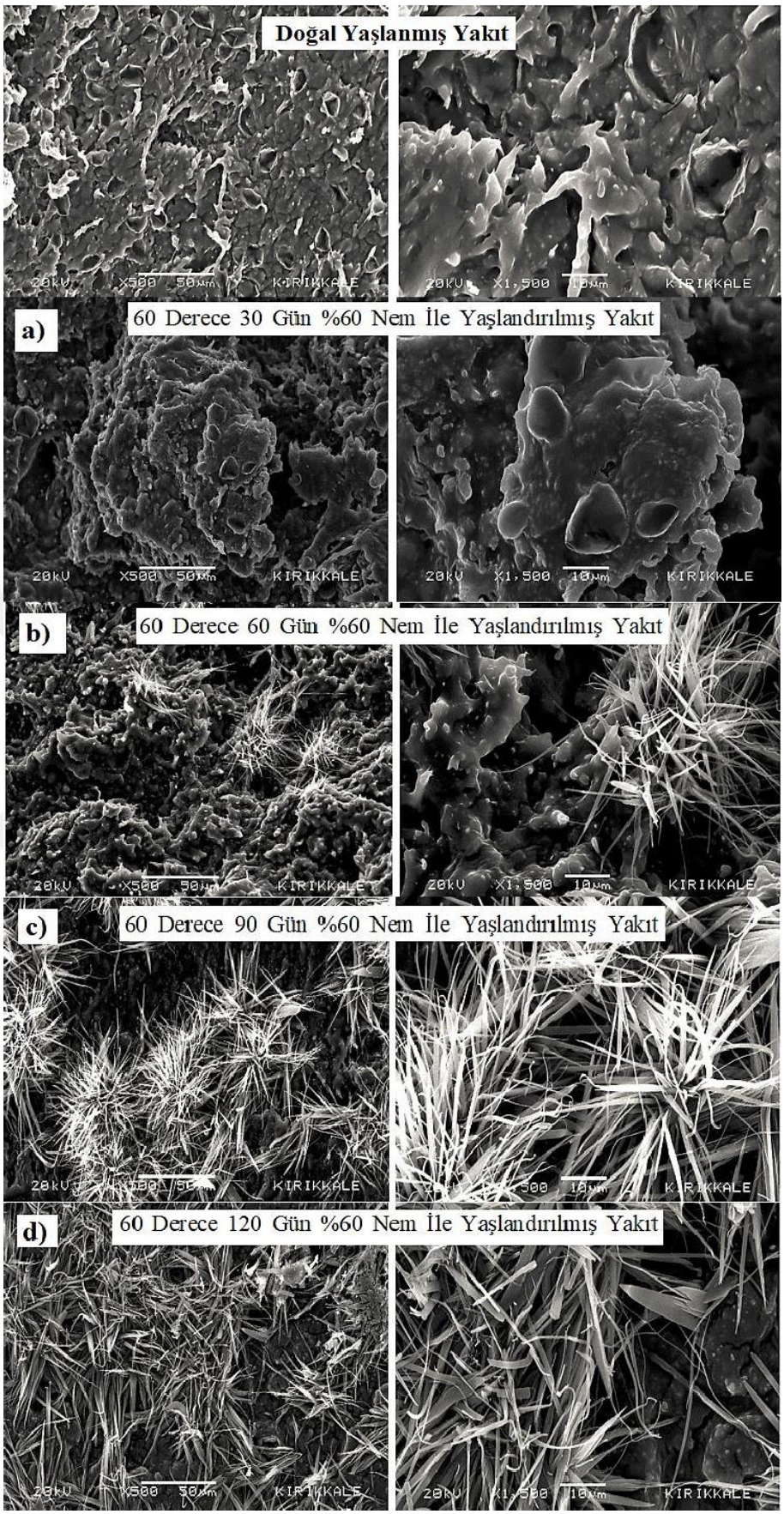
Kütle kaybı testinde AOP7'ye göre numunenin %3'e kadar bozunması takip edilmesi gerekmektedir [29]. Yaptığımız testin teorik olarak 20-25 gün arasında sonlandırılması gerekmekte iken bozumanın tamamını görmek maksadıyla azami süreye son noktaya kadar gidildi. Bu süre 36.gün olarak tespit edildi. 36. Gün sonunda bozunma tamamen gerçekleşmiş olup kütle kaybı 1.Numune için % 33,2413 ve 2. Numune için % 37,5974 olarak gerçekleşmiştir. Nitroselülöz bazlı yakıta yapılan Kütle Kaybı test verilerinden elde edilen Kütle Kaybı-Yaşlandırma süresi grafiği 1. Numune (a), Kütle Kaybı-Yaşlandırma süresi grafiği 2. Numune (b) Şekil 3.11'de verilmiştir.



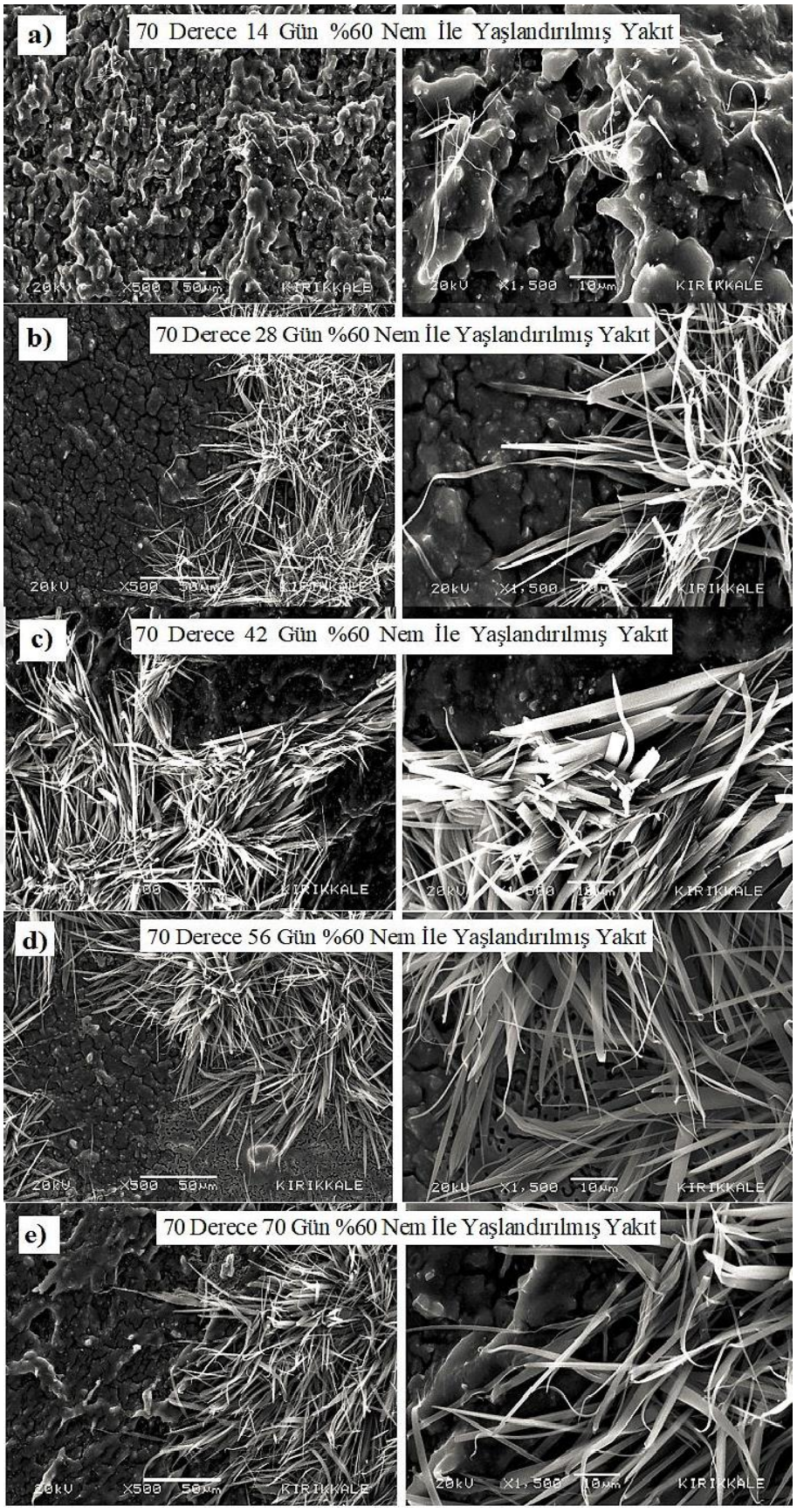
Şekil 3.11. Kütle Kaybı Grafiği-1 (a), Kütle Kaybı Grafiği-2 (b)

3.6. Mikro Yapı İncelemesi Sonuçları

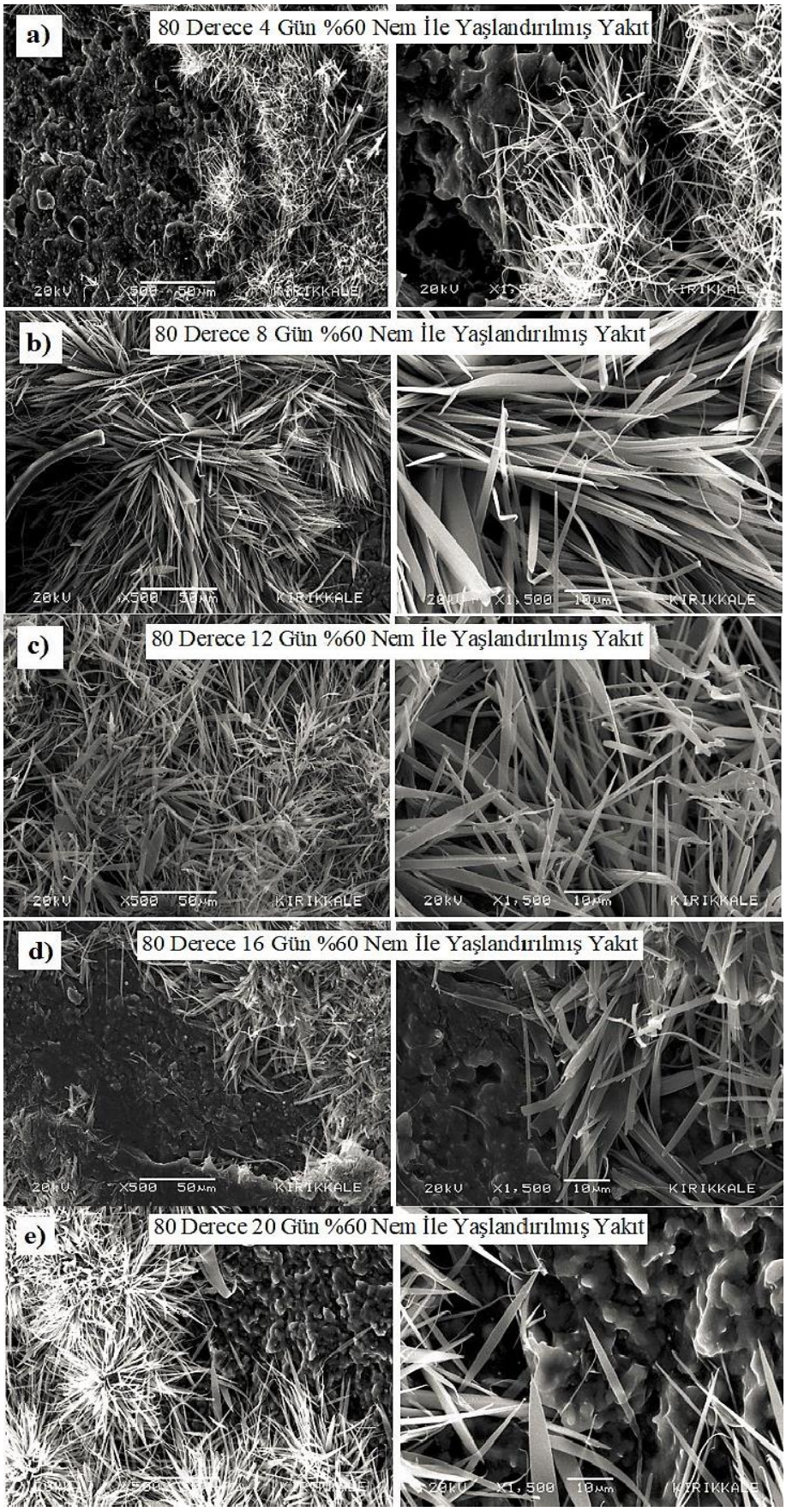
Yaşlandırma deneyleri sonrası elde edilen yakıt numunelerinin farklı bölgelerinden farklı büyütme (×500 ve ×1500) değerlerinde çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.12, 3.13 ve 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.12. Doğal Yaşlanmış ve 60°C'de 30, 60, 90, 120 Gün %60 Nem İle Yaşlandırılmış Yakıt ×500 ve ×1500 Büyütmede SEM Görüntüleri



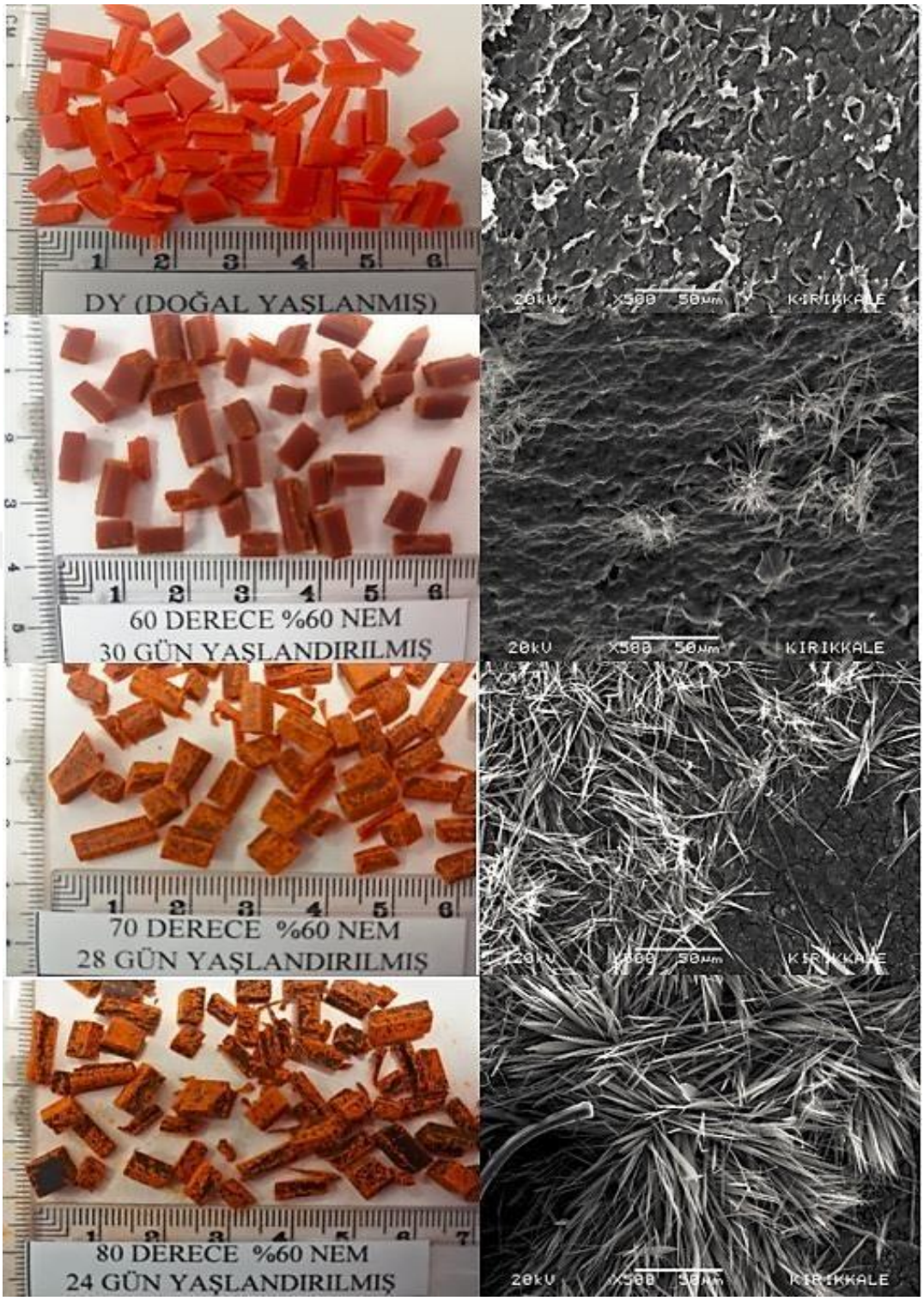
Şekil 3.13. 70°C'de 14, 28, 42, 56 ve 70 Gün %60 Nem İle Yaşlandırılmış Yakıt ×500 ve ×1500 Büyütmede SEM Görüntüleri



Şekil 3.14. 80°C'de 4, 8, 12 16 ve 20 Gün %60 Nem İle Yaşlandırılmış Yakıt ×500 ve ×1500 Büyütmede SEM Görüntüleri

Şekil 3.12 - Şekil 3.14'teki SEM görüntüleri incelendiğinde yaşlandırma işleminin yakıtın kimyasal yapısında meydana getirdiği değişimler açıkça görülmektedir. Yaşlandırma sıcaklığının ve süresinin artmasıyla bozunmanın arttığı ve yakıt içerisinde farklı yapıların oluştuğu anlaşılmaktadır. SEM mikrograflarında da görüldüğü üzere sivri lif benzeri bir yapının meydana geldiği ve buna yakıt içerisindeki stabilizörün bozunmaya başlaması ile içeriğinde bulunan nitroselülozün de bozunmasına sebep olduğu anlaşılmaktadır. SEM görüntüleri toplu olarak değerlendirildiğinde; yaşlandırmayla oluşan yapısal bozunmaya esas iki parametre olan sıcaklık artışı ve süre artışının etkili olduğu söylenebilir. Zira 60°C'de 30 Gün yaşlandırma sonrası yakıtın (Şekil 3.12-a) kimyasal yapısında lif benzeri yapı görünmezken, 80°C'de 4 Gün yaşlandırılmış yakıtta (Şekil 3.14-a) bozunmaya bağlı olarak ortaya çıkan yoğun miktarda lif benzeri yapı görülmektedir.

Bunlarla birlikte sıcaklık artışı ile bozunmanın da arttığı, sıcaklığın 60°C'den 80°C'ye çıkması ile birlikte stabilizörün bozunmasına bağlı olarak (amin türevleri) yüzeyde kristal yapıda olduğu düşünülen lif geometrisinde yeni yapıların oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir [30].

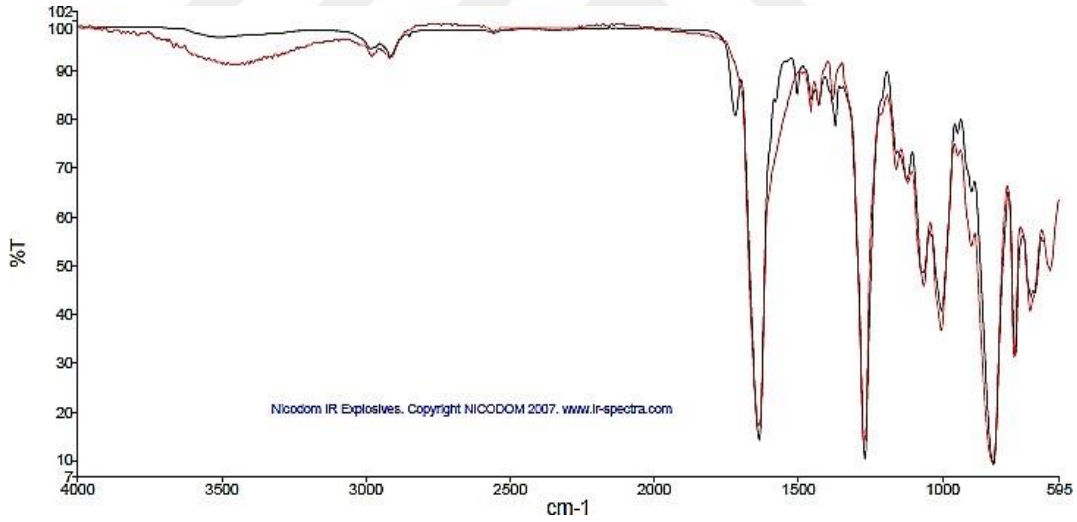


Şekil 3.15. Doğal yaşlanmış, 60°C'de, 70°C'de ve 80°C'de 30 Gün Süreyle Yaşlandırılmış Roket Yakıtı Numunelerinin Dijital Ve Sem Fotoğrafları (×500 Büyütme) Spektrumu.

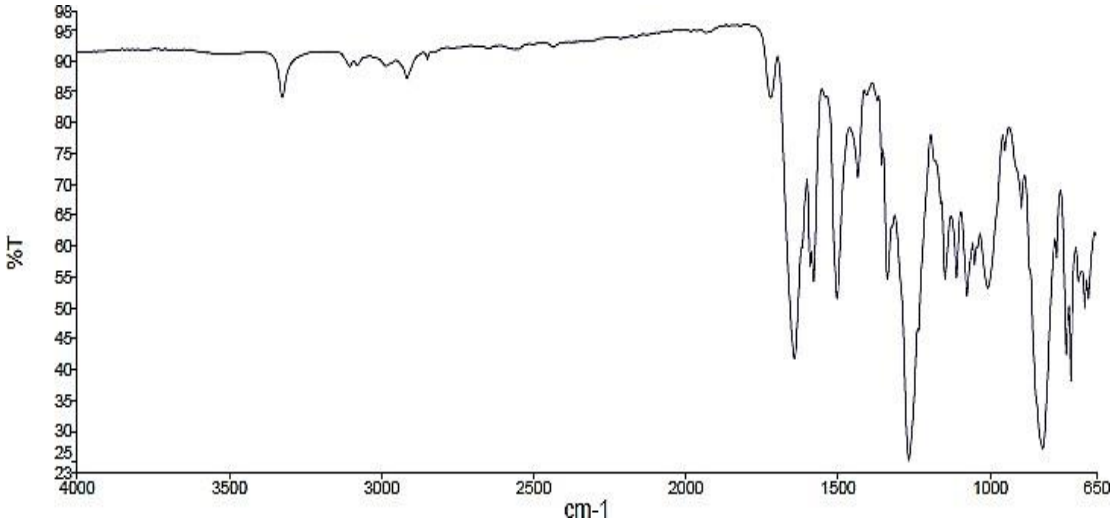
Şekil 3.15'deki SEM mikrograflarına bakıldığında, yaşlandırma işlemi ile nitroselüloz bazlı yakıtın yüzeyinin meydana gelen kimyasal değişimden etkilendiği belirlendi. Bununla birlikte sıcaklık artışı ile bozunmanın da arttığı, sıcaklığın 60°C'den 80°C'ye çıkması ile birlikte stabilizörün bozunmasına bağlı olarak (amin türevleri) yüzeyde kristal yapıda olduğu düşünülen lif geometrisinde yeni yapıların oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar bölüm 3.7'de verilen FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir.

3.7. FTIR Test Sonuçları

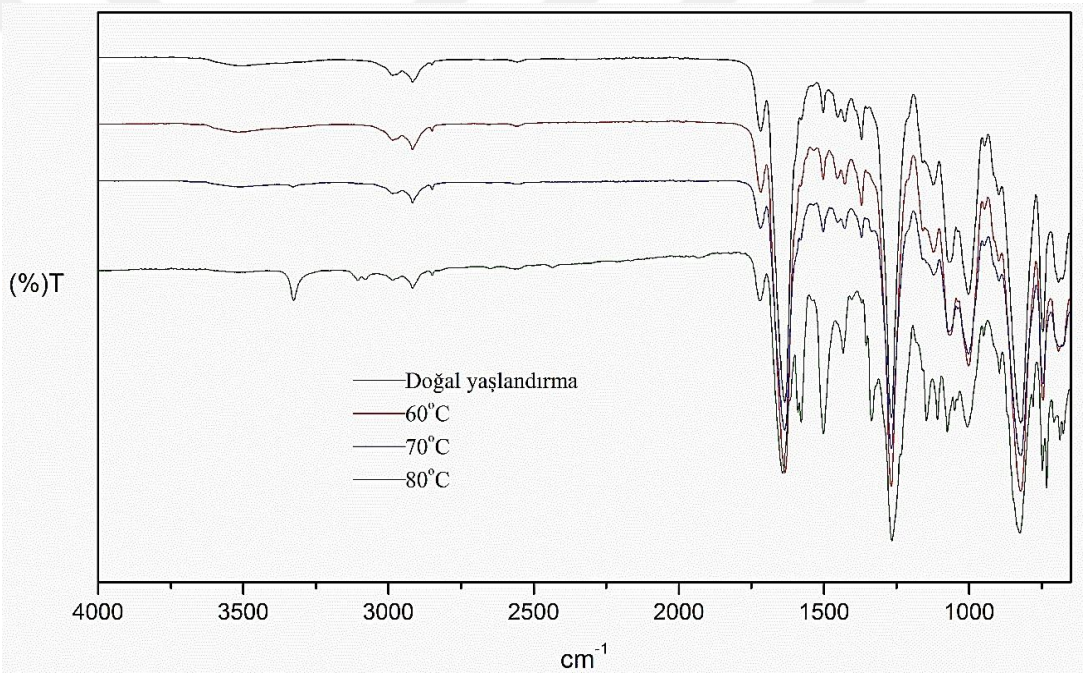
FTIR testine ait DY yakıt FTIR grafiği ve malzeme listesi Şekil 3.16'da, 80 derece 20 Gün Yaşlanmış yakıt FTIR test sonuç grafiği Şekil 3.17'de verilmiştir. Tüm yaşlandırma deneylerini aynı şartlarda değerlendirebilmek için, DY, 60°C'de, 70°C'de ve 80°C'de 30 gün süre ile yapılan yaşlandırma testleri birlikte gösteren FTIR grafiği Şekil 3.18'de gösterilmektedir.



Şekil 3.16. DY Yakıt FTIR Spektrumu



Şekil 3.17. 80°C'de 20 Gün Yaşlanmış Yakıt FTIR Spektrumu



Şekil 3.18. Doğal Yaşlanmış, 60°C'de, 70°C'de ve 80°C'de 30 Gün Süreyle Yaşlandırılmış Nitroselülöz Bazlı Yakıt Numunelerinin FTIR Spektrumu.

Şekil 3.18'deki spektruma bakıldığında, 1650 cm^{-1}, 1250 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} civarında nitroselüloz ve nitrogliserin yapısındaki -NO_2 gruplarına ait karakteristik keskin bantlar görülmektedir. Bununla birlikte, 3500 cm^{-1} de bulunan geniş pik -OH gruplarına, 3100 cm^{-1} civarındaki pik ise alifatik -CH bağlarını gösteren bantlar nitroselüloz ve nitrogliserine ait karakteristik piklerdir [31,32]. Ayrıca numune içeriğinde bulunan dietilftalat molekülünde bulunan -C=O (karbonil) grupları ise 1700 cm^{-1} civarında gözlemlenmektedir [30].

Yaşlandırma işleminde -OH gruplarına ait 3500 cm^{-1} civarında görülen geniş bandı kaybolurken bunun yerine -NH_2 gruplarına ait 3300 cm^{-1} civarında keskin bandının oluştuğu ve sıcaklığın artması ile birlikte bu bandın azaldığı görülmektedir. Bu durum, ham numunedeki bulunan bağıl nemin ısı etkisiyle ortamdan uzaklaşması ve numunedeki stabilizörün açığa çıkması ile amin gruplarının oluşması ile açıklanabilir. Yaşlandırma testlerinde süre artışı ile 3080 cm^{-1}-3100 cm^{-1} civarında görülen alifatik -CH gruplarını gösteren bandın şiddetinde artış gözlenmiştir. Bununla birlikte, yaşlandırma işleminin etkisi sonucunda, 1700 cm^{-1} görülen -C=O gruplarına ait banttaki küçülme dietilftalatın bozunduğunu düşündürmektedir.

3.8. Aktivasyon Enerjisi ve Ömür Durumu Hesaplamaları

Nitroselülöz bazlı yakıtın zamana karşı stabilizör azalması değerleri yardımıyla denklemler sıfırıncı ve birinci derece olarak kabul edilerek k hız sabiti değeri bulunmuştur. Hesaplanan hız sabiti değeri ile de Arrhenius Denklemi'ne göre yakıtın aktivasyon enerjisi eşitlik 3.1. yardımı ile hesaplanmıştır.

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \tag{3.1}$$

k = Verilen sıcaklıktaki hız sabiti , 1/gün

Ea = Aktivasyon enerjisi j/mol

R = Gaz sabiti, 8,314 J/mol.K

T = Sıcaklık, K

Reaksiyon sıfırıncı derece kabul edilirse eşitlik 3.2'ye göre,

$$t = \frac{1}{k}\left(\frac{x}{a}\right) \tag{3.2}$$

t = Zaman, gün

k = Verilen sıcaklıktaki hız sabiti , 1/gün

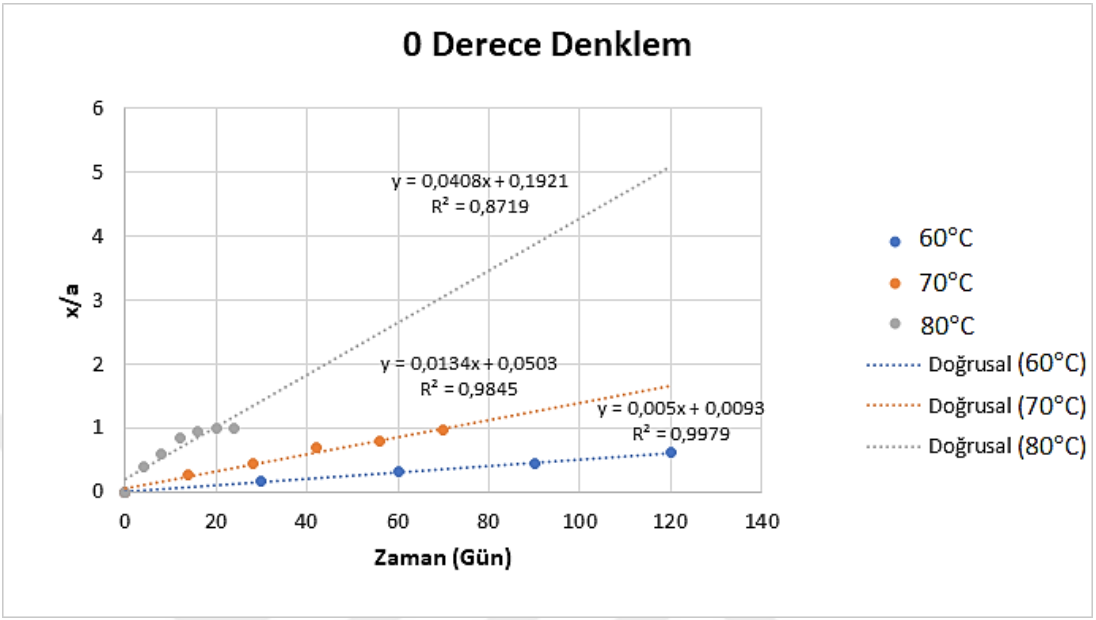
x = t zamanına kadar olan stabilizör madde miktarındaki azalma

a = Stabilizörün başlangıç miktarı, %

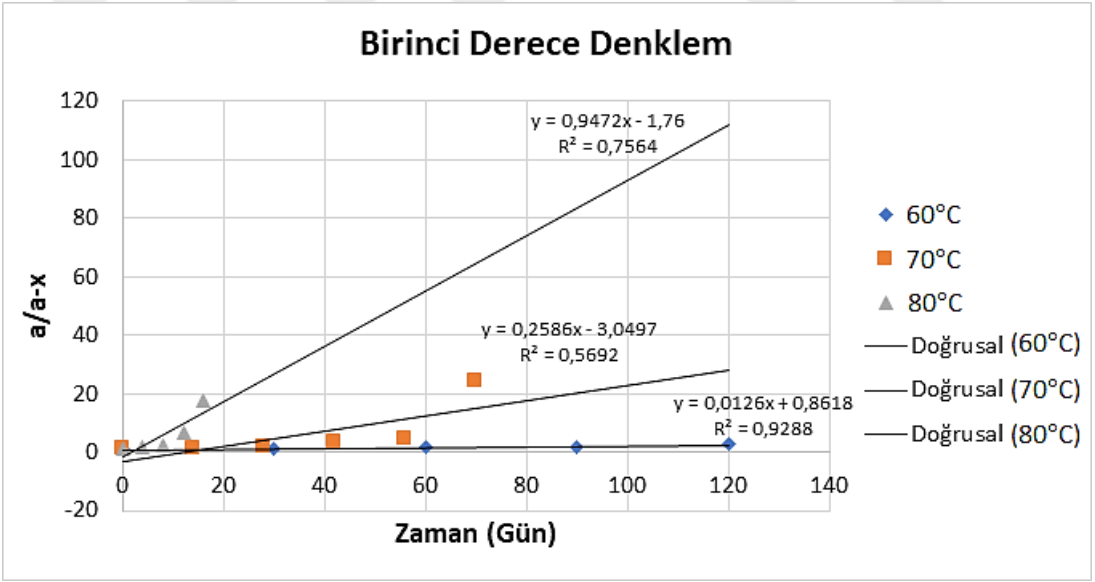
Reaksiyon birinci derece kabul edilirse eşitlik 3.3'ye göre hesaplama yapılır.

$$t = \frac{1}{k}\ ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \tag{3.3}$$

Hesaplanan k değerlerine göre denklem sıfırıncı derece kabul edilerek aktivasyon enerjisi hesaplamaları yapıldı. Sıfırıncı derece kabulü için çizilen grafik Şekil 3.19'da, birinci derece kabul edilerek çizilen grafik Şekil 3.20'de verilmiştir.



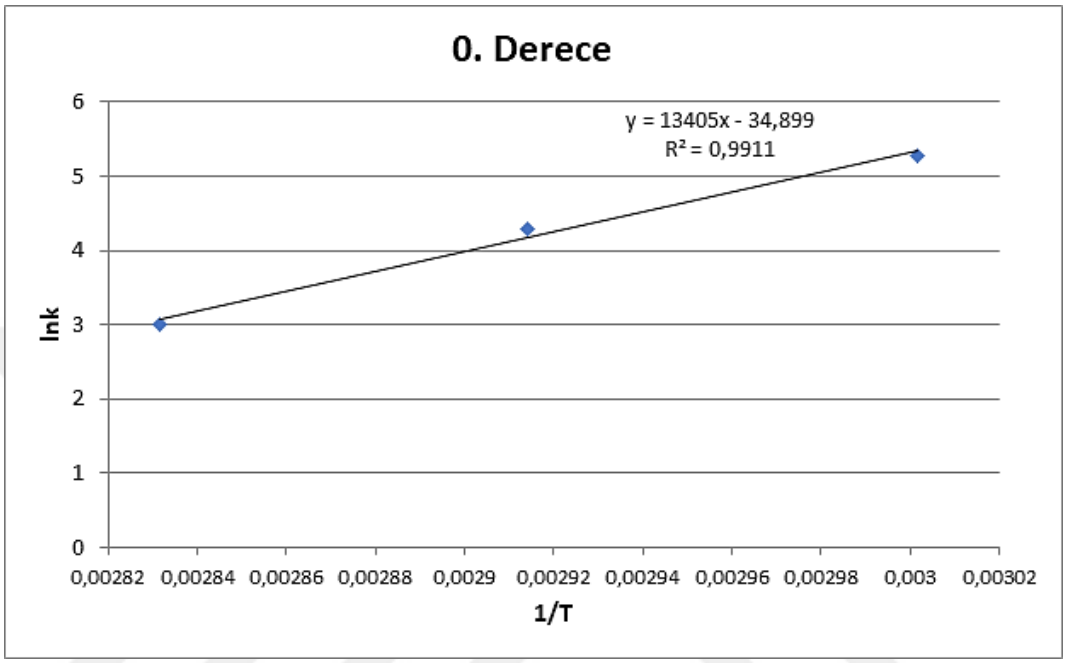
Şekil 3.19. Sıfırıncı Derece Denklem Grafiği



Şekil 3.20. Birinci Derece Denklem Grafiği

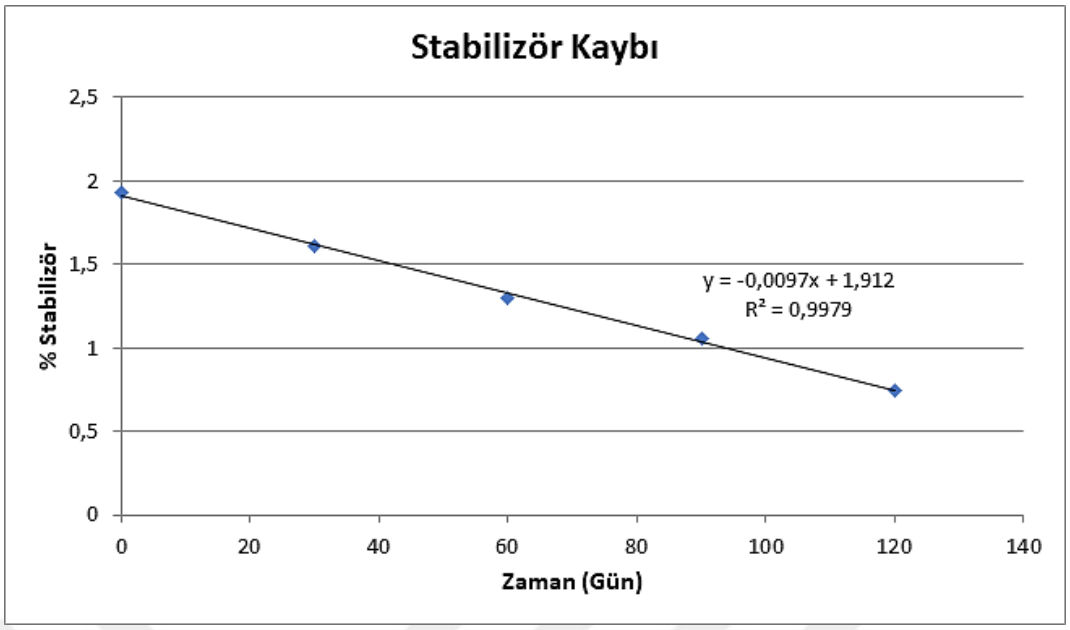
Grafikler değerlendirilmesi sonucunda denklem sıfırıncı derece olarak kabul edilir. Sıfırıncı derece denklem ile üç ayrı sıcaklık için hız sabiti değerleri hesaplanmıştır.

Hız sabiti değeri yardımı ile (lnk - 1/T) Şekil 3.21'deki grafik çizilerek eğim hesaplanmıştır. Eğim yardımı ile yakıtın aktivasyon enerjisi (Ea) 111 j/mol olarak hesaplanmıştır. Yine denklem birinci derece olarak kabul edilirse aktivasyon enerjisi 149 j/mol olarak hesaplanmıştır. Yakıtlarda depolama emniyeti öncelikli olduğundan hesaplanan 111 j/mol değerini aktivasyon enerjisi olarak kabul etmek daha doğrudur.



Şekil 3.21. Sıfırıncı Dereceden Aktivasyon Enerjisi Hesaplanması

Aktivasyon enerjisi hesaplaması yapıldıktan sonra stabilizör azalmasına karşı zaman grafiği Şekil 3.22'de ve çizilen grafikten elde edilen denklem ve eşitlik 3.4 verilmiştir.



Şekil 3.22. Stabilizör Kaybı-Zaman Grafiği

$$F = \frac{k1}{k2} = e\left[- \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right)\right] \quad (3.4)$$

F = Yaşlanma faktörü

k_1 = T_1 sıcaklığındaki hız sabiti

k_2 = T_2 sıcaklığındaki hız sabiti

T_1 =Test sıcaklığı, K

T_2 = Referans sıcaklık, K (Hesaplamalarda 25°C'ye karşılık gelen 298,15 K olarak alınmıştır).

E = Aktivasyon enerjisi, j/mol

Eşitlik 3.4 yardımıyla da yakıtın stabilizör değerinin 25^0C depo koşullarında AOP 48 EDITION II 'ye göre kritik değer olan % 0,2 ve daha alt değerlere ulaşması için geçen sürenin 53 yıl olduğu, bu süre sonunda yakıtın depolama açısından tehlikeli olacağı öngörülmektedir.

4. SONUÇLAR

Bu deneysel çalışmada nitroselülöz çift bazlı yakıtına 60°C, 70°C ve 80°C'de %60 nem ortamında hızlı yaşlandırma işlemleri yapılarak DY ve HY yakıtlara sırasıyla nem tayini testi, stabilizör miktarı tayini testi, HFC ile ısısal kararlılık tayini testi, kalori değeri tayini testi, ağırlık kaybı testi, mikro yapı incelemesi, FTIR spektrumları ve ömür heaplaması yapılarak yakıtın yapısında meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Nem tayini testi için elde edilen verilere göre nem miktarının yapılan yaşlandırma sonrasında da azami % 0,6 değerini geçmediği görülmüştür. Buradan yakıtın uzun süreli nem ortamına ve sıcaklığa maruz kalmasına rağmen nemden etkilenmediği gözlemlenmiştir. Yakıtın nem miktarına bağlı olarak performansında etki olmayacağı değerlendirilmiştir.

Stabilizör miktarı tayini testi için elde edilen veriler incelendiğinde yaşlanma etkisi ile gözle görünür şekilde stabilizör miktarında azalma meydana geldiği yakıtın kararlılığını yitirmeye başladığı, sıcaklık arttıkça bozunmanın arttığı ve stabilizör miktarının tamamen tükendiği, bozunma ile yakıtın yapısında lif benzeri görünüm meydana geldiği gözlemlenmiştir. Stabilizör azalması ile hesaplanan yakıt ömrü yaklaşık 53 yıl olacağı değerlendirilmektedir.

Isısal kararlılık testi için elde edilen veriler incelendiğinde yaşlanma etkisi ile yakıtın ısısal kararlılığını yitirmediği değerlendirilmiştir. Ancak yakıtların depolama ömürleri ile ilgili çalışmalar yapılırken stabilizör değerleri ve ısısal kararlılık değereleri ortak değerlendirilmekte olup stabilizör miktarına göre kararlı olmadığı için yakıt ısısal karalılığı da kararlı olmadığı düşünülmektedir.

Kalori değeri ölçüm testi için elde edilen veriler incelendiğinde yaşlanma etkisi ile yakıtın kalori değerinin üretim değerleri sınırı içerisinde kaldığı ve kalori değeri olarak performansını etkilemeyeceği değerlendirilmiştir.

Kütle kaybı testi için elde edilen veriler incelendiğinde oto katalitik bozunmanın 90°C için teorik olarak 20-25 gün arasında meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Mikro yapı incelemesi görüntüleri incelendiğinde yaşlanma etkisi ile yakıtın yapısında lif benzeri yapı meydana geldiği, oluşan lif benzeri yapının stabilizör miktarında azalma ile açığa çıkan NO ve NO_2 gazları çıkışından kaynaklı olarak nitroselülözün uç kısımlarından bağ kopması ile lif benzeri yapının arttığı, lif benzeri yapının sıcaklık ile doğru orantılı olarak arttığı değerlendirilmektedir.

FTIR testine ait spektrumlar incelendiğinde yakıtın yaşlanması ile bozunma meydana geldiği, bozunma ile –OH grubunun kaybolduğu, $-NH_2$ ve –CH gruplarının arttığı, -C=O gruplarına bağlı olarak dietil ftalatın bozunduğu değerlendirilmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Gonçalves R. F. B., Rocco J. A. F. F and Iha K. Thermal Decomposition Kinetics of Aged Solid Propellant Based on Ammonium Perchlorate-AP/HTPB Binder. Applications of Calorimetry in a Wide Context-Differential Scanning Calorimetry, Iso thermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry, pp.325-342, 2008.

[2] Zalewski, R., Wolszakıewicz, T., Analysis of Uniaxial Tensile Tests for Homogeneous Solid Propellants under Various Loading Conditions, Central European Journal of Energetic Materials, 8(4), 223-231 ISSN 1733-7178, 2011.

[3] DOSG Nitrocellulose Rocket Propellant Qualification Requirements MP Sloan, DOSG ST1, 16/04/2012

[4] Synthesis and crystal characterization of novel fulleropyrrolidines and their potential application as nitrocellulose-based propellants stabilizer, Guang Li, Bo Jin, Zuohu Chai, Ling Ding, Shijin Chu, Rufang Peng, Polymer Degradation and Stability 172 (2020) 109061

[5] Degradation of aged nitrocellulose investigated by thermal analysis and chemiluminescence Jozef Rychly, Agnes Lattuati-Derieux, Lyda Matisova´-Rychla, Katarı´na Csomorova, Ivica Janigova, Bertrand Lave´drine, J Therm Anal Calorim (2012) 107:1267–1276

[6] Beat Vogelsanger, Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives, Explosives Chimia 2004, Vol. 58, No. 6, pp. 401.408

[7] Ashraf M.A. Elghafour, Mostafa Radwan, Ahmed Fahd, Hosam E. Mostafa, Sherif Elbasuney, Novel approach to quantify the chemical stability and shelf life of modified double-base propellants, Defence Technology, Volume 14, Issue 6, December 2018, pp. 720-724

[8] Macdonald A F, Characterisation of Thermal Aged NC by GPC, Materials Science Research Division AWE plc, Aldermaston, Reading RG7 4PR, UK

[9] https://www.defenceturk.net, Mühimmat Tapaları

[10] Kuo, K.K., Acharya, R., Applications of Turbulent and Multiphase Combustion. 61-64. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2012.

[11] Şahin, E.M., Küresel Barut Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2014

[12] Yaşar,H., Mühimmatın Esasları, MKE Matbaası, 1979

[13] Kenneth K.K and Acharya R. Solid Propellants And Their Combustion Characteristics. First published, Copyright © 2012 John Wiley & Sons, Inc., 2012.

[14] BABABURUN, Cihad Bahadır Kompozit Esaslı Katı Roket Yakıtlarının Yaşlanmaya Bağlı Mekanik Özelliklerinin Deneysel Araştırılması Yüksek LisansTezi Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Şubat 2020

[15] Venkatachalam,S., Santhosh, G., Ninan, K.N., "High Energy Oxidisers for Advanced Solid Propellants and Explosives", Advances in Solid Propellant Technology, P1 International HEMS Workshop, 87-106 (2002).

[16] Nauman, K. W., New Trends and Developments in Rocket Motor Propulsion Technology, 41.International Annual Conferance of ICT, Germany, V1 (2010).

[17] Smith, P.K. 1993.AGARD-Lecture Series,188;2.1-2.22

[18] Davis, Tenny L. The Chemistry of Powder & Explosives(1943)

[19] Sutton, G.P. Rocket Propulsion Elements s17-38 98

[20] Sezigen Bayram,G. Yüksek lisans Tezi,Gazi Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.

[21] Kubata,N., Propellants and Explosives,Thermochemical Aspects of Combustion, Wiley-VCH,Japan,86-87(2002)

[22] Ürtiş,H. Kompozit Roket Yakıtlarında Polimerizasyon Kinetiğine Katkı Maddelerinin Etkisi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2003.

[23] Yee,R.Y.Polymerization Kinetics in Propellants of the Hydroxyl-Terminated Polybutadiane-Isopphorone Diisocyanate System.Journal of Applied Polymer Science. 20;1117-1124, 1976

[24] Büyükmıhçı,K.Roketlerde Kullanılan Katı Yakıtlar,GATÖM,TN-08-07, Ankara,1977.

[25] MIL-P-17689 (Notıce-3), Mılıtary Specıfıcatıon: Propellant, Double-Base Sheet, Type N-5 (23-jul-2003), MIL- P-17689, Dated 30 July 1953

[26] https://webders.net/670/aktivasyon-enerjisi-nedir.html

[27] AOP-48 EDITION-II Explosives. Nitroselluloz Based Propellants. Stability Test Procedurs and Requirements Using Stabilizer Depletion is a NATO/P/P Unclassified publication, Publisher NATO (Edition 1), April 2007)

[28] STANAG 4582 Explosives. Nitroselluloz Based Propellants, Stability Test Procedure and Requirements Heat Flow Calorimeter. Publisher NATO (Edition 1), 30 June 2001.

[29] AOP-7 (Edition 2) - Manual Of Data Requırements and Tests For The Qualıfıcatıon Of Explosıve Materıals For Mılıtary Use is a Nato/Pfp Unclassıfıed publication. June 2003

[30] D. O. Jegede, G. O. Adewuyi, M. R. Gbadamosi, P. O. Oladoye, A. L. Ogunneye. O. J. Oyewola (2019) Degradation of Diethyl Phthalate and Di (2-Ethylhexyl) Phthalate Using Chemical and Microbial Methods, Nigerian Journal of Chemical Research Vol. 24, No. 2. 77-89.

[31] R. Meenakshi, L. Jaganathan, S. Gunasekaran & S. Srinivasan (2012) Molecular structure and vibrational spectroscopic investigation of nitroglycerin using DFT calculations, Molecular Simulation, 38:3, 204-210, DOI: 10.1080/08927022.2011.614240

[32] F. de la Ossa, M. Torre, C. Garcia-Ruiz (2012) Nitrocellulose In Propellants: Characteristics and Thermal Properties, Advances in Materials Science Research Vol.7, Nova Science Publishers.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Mehmet ÇAĞLAYAN
Doğum Tarihi	
Yabancı Dil	: İngilizce
Eğitim Durumu	: Hitit Üniversitesi, 2018 Mühendislik Fakültesi Kimya Müh.
Yüksek Lisans	: KKU Fen Bilimleri Enstitüsü Savunma Teknolojileri Anabilimdalı (Devam ediyor)
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar	: Özkaşıkçı A.Ş. 1997-1998 Arçelik A.Ş. 2003-2006 K.K.K.lığı MIGYEM Müdürlüğü 2006-(Devam ediyor)
Yayınları (SCI)	: -
Yayınları (Diğer)	: M Çağlayan, M Pul, A Ülkü Metin, "Nitroselüloz Bazlı Yakıtların Depolama Ömürlerine Ortam Koşullarının Etkisinin İncelenmesi", Uluslararası Bilimsel Araştırmalar ve Yenilikçi Çalışmalar Sempozyumu, 22- 25 Şubat, Onyedi Eylül Üniversitesi/Bandırma, 2021
Araştırma Alanları	: Nitroselüloz Bazlı Yakıtlar