MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PBXN-9 ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

EMRULLAH KARACA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Emel YILDIZ

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PBXN-9 ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

EMRULLAH KARACA

(520821006)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Emel YILDIZ

İSTANBUL, 2024

TEŞEKKÜR

"PBXN-9 Üretim Prosesi Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu" adlı çalışma ülkemiz için yapılan büyük çalışmaların içinde ufak bir basamaktır. Bu çalışmada, her türlü konuda yardımlarını esirgemeyen danışmanlarım, Doç. Dr. Emel YILDIZ ve Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a,

Yüksek lisans eğitimim konusunda her zaman ve her sıkıntıda bana destek olan, karşılaştığım tüm zorlukların üstesinden gelmemi sağlayan çok kıymetli sevgili eşim Yüksek Kimyager Nesrin TOPAÇ KARACA'ya,

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi' nde bu süreçte bana her türlü konuda destek olup yardım eden beraber çalıştığım değerli iş arkadaşlarıma,

Ayrıca, bugünlere gelmemde en büyük özveriyi gösteren sevgili babam, annem ve kardeşlerime, TEŞEKKÜR'lerimi en derin duygularımla iletirim.

Bu tezimi başta eşim olmak üzere aileme ithaf etmekten gurur duyarım.

Mayıs 2024 **Emrullah KARACA**

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR **1**

İÇİNDEKİLER ..... **İİ**

ÖZET ..... **İV**

ABSTRACT ..... **Vİ**

SEMBOLLER ..... **Vİİİ**

KISALTMALAR ..... **X**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **Xİİİ**

TABLO LİSTESİ ..... **XVİ**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Enerjetik Malzemeler **1**

1.1.1. Patlayıcılar; 1

1.1.2. Roket Yakıtları 3

1.1.3. Piroteknik Malzemeler 3

1.2. Plastik Bağlı Patlayıcılar (PBX'ler) **4**

1.2.1. PBX tanımı 4

1.2.2. PBX kullanımının avantajları 6

1.2.3. PBX tarihçesi 6

1.2.4. PBX kullanımında yaşanan problemler ve çözümleri 7

1.2.5. PBX kullanım alanları 8

1.2.6. PBX türleri 9

1.2.7. Tezin amacı 10

1.2.8. Tezin özgün değeri 10

1.2.9. Tezin yöntemi 10

1.3. HMX **10**

2. MATERYAL VE YÖNTEM 11

2.1. PBXN-9 Üretim Prosesi Geliştirme Çalışmalarında Kullanılan Kimyasal Maddeler 11

2.2. PBXN-9 Ürün Karakterizasyon Yöntemleri 13

2.2.1. Yoğunluk değerinin hesaplanması 13

2.2.2. Nem içeriği analizi 13

2.2.3. Nem tutma testi 13

2.2.4. Termogravimetrik analizi(TGA) 13

2.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (differential scanning calometer – DSC) .. 13

2.2.6. FT-IR spektrofotometrik analiz 14

2.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscopy-SEM) analizi 14

2.2.8. -40°C'de yaşlandırma analizi 14

2.2.9. Darbe hassasiyeti testi 14

2.2.10. Sürtünme hassasiyeti testi 14

2.2.11. Otomatik patlama sıcaklığı testi 14

2.2.12. Vakum termal kararlılık testi 14

2.2.13. Elektrostatik boşalma hassasiyeti ölçümü 15

2.2.14. Raf ömrü tayini 15

2.3. Hammadde Karakterizasyon Çalışmaları 15

2.3.1. DOA karakterizasyon çalışmaları 15

2.3.1.1. FT-IR spektrofotometrik analiz 15

2.3.1.2. Gaz kromatografik analiz (gas chromatography - GC) 16

2.3.1.3. Nem miktarının belirlenmesi analizi 18

2.3.1.4. Yoğunluk değerinin belirlenmesi 18

2.3.1.5. Kırılma indisi ölçümü 19

2.3.1.6. Viskozite değerinin belirlenmesi 19
2.3.1.7. Parlama noktasının belirlenmesi 20
2.3.1.8. Termal gravimetrik analiz 20
2.3.2. HyTemp 4454 hammaddesinin karakterizasyon çalışmaları 22
2.3.2.1. HyTemp 4454 hammaddesinin FT-IR analizi 22
2.3.2.2. HyTemp 4454 hammaddesinin camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi ... 23
2.3.2.3. HyTemp 4454 hammaddesinin molekül ağırlığının belirlenmesi 24
2.3.2.4. HyTemp 4454 hammaddesinin termal gravimetrik analizi (TGA) 25
2.3.3. HMX class 1 ve class 5 hammaddelerinin karakterizasyon çalışmaları 26
2.3.3.1. HMX class 1 ve class 5 hammaddelerinin saflık değerlerinin belirlenmesi analizi 26
2.3.3.2. HMX class 1 ve class 5 hammaddelerinin erime noktası ve termal bozunma sıcaklığı değerlerinin belirlenmesi 28
2.3.3.3. FT-IR spektrofotometrik analiz 30
2.3.3.4. HMX class 1 ve class 5 hammaddelerinin TGA analizi 31
2.3.3.5. HMX class 1 hammaddesinin darbe hassasiyeti testi 32
2.3.3.6. HMX class 1 hammaddesinin sürtünme hassasiyeti testi 34
2.3.3.7. Tane boyu dağılımının belirlenmesi 37
2.3.3.8. Çözünmeyen partikül sayısının belirlenmesi 38
2.3.3.9. Asetonda çözünmeyen madde miktarının belirlenmesi 39
2.3.3.10. İnorganik çözünmeyen madde miktarının belirlenmesi 40
2.3.3.11. Asidite değerinin belirlenmesi 40
2.4. Slurry Proses 42
2.5. PBXN-9 Hazırlanması 42
2.6. PBXN-9 Üretim Prosesi Parametrelerinin Belirlenmesi 44
2.6.1. HMX/Su dispersiyonu karışım oranının belirlenmesi 44

2.6.2. Kaplama çözeltisi karışım oranlarının belirlenmesi 44
2.6.3. PBXN-9 üretimi hazırlık aşaması 46
2.6.4. PBXN-9 üretim aşaması 46
2.6.4.1. PBXN-9 Üretim prosesi parametreleri 49
2.6.5. PBXN-9 ürünlerinin kimyasal kompozisyonunun doğrulanması 54
2.6.5.1. PBXN-9 numunelerinde soxhlet ekstraksiyonu yöntemiyle DOA oranının belirlenmesi 56
2.6.5.2. PBXN-9 numunelerinde HyTemp oranının belirlenmesi 58
2.6.5.3. PBXN-9 numunelerinde HMX oranının belirlenmesi 59
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 62
3.1. PBXN-9 Ürün Karakterizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Sonuçlar 62
3.1.1. Dökme (bulk) yoğunluk değerinin belirlenmesi 62
3.1.2. Yoğunluk değerinin belirlenmesi 63
3.1.3. Nem değerinin belirlenmesi 66
3.1.4. Termal gravimetrik analiz 67
3.1.5. Termal bozunma sıcaklığının belirlenmesi 67
3.1.6. FTIR spektrofotometrik analiz 68
3.1.7. Tanecik yüzeyi morfolojik özelliklerinin incelenmesi 69
3.1.8. Darbe hassasiyeti değerinin belirlenmesi 70
3.1.9. Sürtünme hassasiyeti değerinin belirlenmesi 72
3.1.10. Otomatik patlama sıcaklığı değerinin belirlenmesi 72
3.1.11. Vakum termal kararlılık değerinin belirlenmesi 74
3.1.12. Elektrostatik boşalma hassasiyeti değerinin belirlenmesi 76
3.1.13. Raf ömrü değerinin belirlenmesi 79
3.2. PBXN-9 ürününün Depolama Koşullarının İrdelenmesi 82

3.2.1. Nem absorplama kapasitesinin belirlenmesi 82

3.2.2. PBXN-9 ürünün -40°C'de yaşlandırma analizi 84

4. SONUÇ 87

KAYNAKLAR 89

ÖZET

PBXN-9 ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Bir enerjetik malzeme, önemli miktarda malzemenin ayrışmasını başlatacak yeterli bir uyarana maruz kalırsa patlayabilir; genel olarak bu uyaran ısıdır. Güvenli taşıma ve depolama yöntemlerinin geliştirilmesi, bir malzemenin ısıya maruz kaldığında nasıl değiştiğinin ayrıntılı olarak anlaşılmasını gerektirir. Bir patlayıcının hafif ısıtılması, boşlukların ve gözeneklerin oluşması nedeniyle mikro yapıyı değiştirebilecek ve malzeme yüzey alanını artırabilecek morfolojik ve/veya bileşimsel değişiklikler üretebilir.

Duyarsız mühimmatlar, performans, hazırlık ve operasyonel gerekliliklerini güvenilir bir şekilde olmasını sağlayan, ancak planlanmamış tehlikeli uyaranlara verilen tepkinin kabul edilebilir bir sınırda olduğu mühimmatlardır. Patlayıcıların taşınması ve depolanmasında artan güvenlik talebi, duyarsız mühimmatların geliştirilmesini gerektirmiştir.

Plastik Bağlı Patlayıcılar (PBX'ler), az miktarda bağlayıcı (genellikle ağırlıkça %5-15) ile büyük oranda yüksek enerji yoğunluklu bileşik (genellikle ağırlıkça %85-95) içeren kompozit malzemelerdir. Roket yakıtlarından, mühimmat ve patlatma ekipmanlarındaki ana patlayıcı maddeye kadar çok çeşitli uygulamalarda kullanılırlar. PBX'ler yüksek güvenlik performansına ve yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Patlayıcı miktarının fazla olmasından dolayı yüksek bir enerjiye ve polimerik malzemelerin iyi derecede plastikleşmesinden dolayı ise dayanıklılık ve kalıplama kolaylığı gibi önemli avantajlara sahiptir. Ayrıca, düşük mekaniksel hassasiyet, üretimi sırasında oluşabilecek şiddetli reaksiyonların az olması, boşluk ve çatlaklara neden olan sertleşme sorunları gibi önemli dezavantajları ortadan kaldıran bir patlayıcı türüdür. İlk PBX bileşimi, plastikleştirilmiş polistirene gömülü enerjetik bileşik olan RDX (1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine) kristallerinden oluşmuş ve 1952'de geliştirilmiştir. O zamandan bu yana bir dizi PBX formülasyonu üzerine çalışılmıştır. Patlayıcı alanında yapılan birçok araştırma, daha iyi patlayıcı özelliği ve düşük mekaniksel hassasiyet elde etmek için yüksek etkiye sahip patlayıcılara ve enerjetik polimerik bağlayıcılara dayalı modern PBX formülasyonlarının

hazırlanmasına, karakterizasyonuna ve uygulamalarına odaklanmıştır.

Bu çalışmada; polimerik yapıdaki bağlayıcıların, ana patlayıcı malzemeyi (ikincil patlayıcı) kaplayıp, istenilen geometrik şekillerde preslenebilen patlayıcılar üretmesi olarak bilinen Slurry Proses yöntemi kullanılmıştır. PBXN-9 patlayıcısı üretimi ile ilgili bugüne kadar ülkemizde hiçbir faaliyet gösterilmemiştir. Bu tezin amacı Slurry Proses yöntemi kullanılarak PBXN-9 üretim prosesinin geliştirilmesi, pilot ölçekli üretim sisteminin kurulması, üretilen PBXN-9 patlayıcısının karakterize edilmesidir. Tez çalışması ile üretim prosesi geliştirilen PBXN-9 ile Ülkemiz Savunma Sanayii'ne yeni bir ürün kazandırılmış ve diğer tür PBX'lere alternatif olarak farklı uygulama alanlarında kullanılabilecek yeni nesil PBX üretilmiştir.

ABSTRACT

PBXN-9 DEVELOPMENT OF PRODUCTION PROCESS AND CHARACTERIZATION

An energetic material may explode if exposed to a sufficient stimulus to initiate the decomposition of a significant amount of the material; In general, this stimulus is heat. A detailed understanding of how a material changes when exposed to heat is very important in developing safe transportation and storage methods. Morphological and/or compositional changes that can alter the microstructure and increase the material surface area can occur due to voids and pores that form when an explosive is slightly heated.

Insensitive Munitions - IM are munitions that reliably meet performance, readiness and operational requirements, but which the response to unplanned hazardous stimuli is within an acceptable limit. The increasing demand for security in the transportation and storage of explosives has necessitated the development of Insensitive munitions.

Plastic-bonded explosives (PBXs) are composite materials containing a large proportion of high energy density compound (usually 85-95% by weight) with a small amount of binder (usually 5-15% by weight). They are used in a wide variety of applications, from propellants to the main explosive in munitions and blasting equipment. PBXs have high security performance and high mechanical properties. It has high energy due to the high amount of explosives and important advantages such as durability and ease of molding due to the good plasticization of polymeric materials. In addition, it is a type of explosive that eliminates important disadvantages such as low mechanical sensitivity, fewer violent reactions that may occur during production, and hardening problems that cause cavities and cracks. The first PBX composition consisted of crystals of the energetic compound RDX (1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine) embedded in plasticized polystyrene and was developed in 1952. A number of PBX formulations have been studied since then. Much research in the field of explosives has focused on the preparation, characterization and applications of modern PBX formulations based on high-potency explosives and energetic polymeric binders to achieve better explosive properties and low mechanical sensitivity.

In this study; The Slurry Process method was used that known as polymeric binders covering the main explosive material (secondary explosive) and can be pressed in the desired geometric shapes to produce explosives. Until today, no activity has been carried out in our country regarding the production of PBXN-9 explosive. The aim of this thesis is to develop the PBXN-9 production process using the PBXN-9 Slurry Process method, establish a pilot scale production system, and characterize the produced PBXN-9 explosive. With PBXN-9, the production process of which was developed with the thesis study, a new product was brought to the Defense Industry of our country and a new generation PBX that can be used in different application areas as an alternative to other types of PBXs was produced.

SEMBOLLER

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
µL	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
Al	: Alüminyum
ANFO	: Amonyum Nitrat-Fuel Oil
cm	: Santimetre
cm^{-1}	: Wavenumber
cm^2	: Santimetre kare
cm^3	: Santimetre küp
d	: Yoğunluk
$d_{çap}$	: Pelet çapı
dk	: Dakika
E	: Enerji
g	: Gram
h	: Yükseklik
J	: Joule
KBr	: Potasyum Bromür
kPa	: Kilopaskal
kV	: Kilovolt
m	: Kütle
mbar	: Milibar
mg	: Miligram

mJ	: Milijoule
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mm^3	: Milimetre küp
Mw	: Molecular weight (molekül ağırlığı)
N	: Newton
NC	: Nitroselüloz
nF	: Nanofarad
NG	: Nitrogliserin
nm	: Nanometre
NP	: Nitroplasticizer
ppm	: Milyonda bir
psi	: İnçkare başına libre
rpm	: Devir/dakika
SiO_2	: Silisyumdioksit
V	: Hacim
W	: Ağırlık
β	: Beta
δ	: Delta

KISALTMALAR

ASTM D 1747 : Viskoz Malzemelerin Kırılma İndisine İlişkin Standart Test Yöntemi

ASTM D 93 : Pensky-Martens Kapalı Kap Test Cihazı ile Parlama Noktası için Standart Test Yöntemleri

ASTM D 4052 : Dijital Yoğunluk Ölçerle Sıvıların Yoğunluğu, Bağıl Yoğunluğu ve API Ağırlığı için Standart Test Yöntemi

ASTM D 4176 : Distilat Yakıtlarda Serbest Su ve Partikül Kirliliğine İlişkin Standart Test Yöntemi (Görsel Muayene Prosedürleri)

ASTM E 203 : Hacimsel Karl Fischer Titrasyonu Kullanılarak Su İçin Standart Test Yöntemi

ASTM D 445 : Şeffaf ve Opak Sıvıların Kinematik Viskozitesine İlişkin Standart Test Yöntemi

BHT : Bütillenmiş hidroksi toluen

CEF : Chloroethylphosphate (Kloroetilfosfat)

CTPB : karboksi sonlu polibütadien

DAD : Diode Array Detector

DDT : Parlamadan Patlamaya Geçiş (Deflagration-to-Detonation transition)

DMSO : Dimetil Sülfoksit

DOA : Di Oktil Adipat

DSC : Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

EEMM : Elde Edilen Madde Miktarları

ESD : Elektrostatik boşalma hassasiyeti

FT-IR : Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (Fourier

Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)

GC : Gas Chromatograph (Gaz Kromatografisi)

GC-FID : Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (Gaz Kromatografisi Alev İyonizasyon Dedektörü)

GPC : Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)

HMX : 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan

HPLC : High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi)

HTPB : hidroksi sonlu polibütadien

JPL : Jet Propulsion Laboratory

KF : Karl Fisher Test Cihazı

MIL-E-81111 B : Patlayıcı, Plastik Bağlı Kalıplama Tozu, PBXN-5

MIL-E-82875 : Patlayıcı, Plastik Bağlı, Preslenmiş, PBXN-9

MIL-STD-1751A : Savunma Bölümü Test Yöntem Standardı: Patlayıcıların Niteliklerine Yönelik Güvenlik ve Performans Testleri

MIL-STD-650 : Patlayıcı; Numune Alma, Muayene ve Test Yöntemleri

MIL-DTL-45444C : Hmx (Siklotetrametilenetranitramin) Detay Özellikleri Uluslararası Standart

PBX : Plastik Bağlı Patlayıcı

PETN : Pentaeritritoltetranitrat

RDX : 1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazinan

SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)

STANAG 4487 : Patlayıcıların Sürtünme Hassasiyeti Test Prosedürü

STANAG 4556 : Patlayıcıların Vakum Termal Kararlılık Test Prosedürü

STANAG 4515 : Patlayıcıların Termal Analiz Test Prosedürü

STANAG 4489	: Patlayıcıların Darbe Hassasiyeti Test Prosedürü
TATB	: Triaminotrinitrobenzene
TGA	: Termogravimetrik Analizi
THF	: Tetrahydrofuran
TNT	: Trinitrotoluen
VTS	: Vacuum Thermal Stability (Vakum Termal Kararlılık)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. DOA hammaddesinin molekül yapısı 15

Şekil 2.2. Perkin elmer marka FT-IR spectrometer frontier model cihazı 16

Şekil 2.3. DOA hammaddesine ait FT-IR spektrumu 16

Şekil 2.4. Agilent technologies marka 7890A model GC cihazı 17

Şekil 2.5. DOA hammaddesinin GC-FID kromatogramı 17

Şekil 2.6. 915 KF ti-touch nem tayin cihazı 18

Şekil 2.7. Anton paar marka DMA 4500 M model yoğunluk ölçüm cihazı 18

Şekil 2.8. Kruss marka kırılma indisi cihazı 19

Şekil 2.9. Brookfield marka DV3T model vizkozimetre cihazı 19

Şekil 2.10. Herzog marka HFP model pensky mertens flash point test cihazı 20

Şekil 2.11. Perkin elmer marka TGA 8000 model TGA cihazı 20

Şekil 2.12. DOA hammaddesine ait TGA termogramı 21

Şekil 2.13. HyTemp 4454 hammaddesinin molekül yapısı 22

Şekil 2.14. HyTemp 4454 hammaddesinin FT-IR spektrumu 22

Şekil 2.15. TA ınstrumets marka DSC Q2000 model cihazı 23

Şekil 2.16. HyTemp 4454 hammaddesinin DSC termogramı 24

Şekil 2.17. Tosoh ecosec marka HLC 8320 GPC series model cihazı 25

Şekil 2.18. HyTemp 4454 hammaddesinin GPC kromatogramı 25

Şekil 2.19. HyTemp 4454 hammaddesinin TGA termogramı 26

Şekil 2.20. Agilent technologies marka1260 infinity model HPLC cihazı 27

Şekil 2.21. HMX class 1 HPLC kromatogramı 27

Şekil 2.22. HMX class 5 HPLC kromatogramı 28

Şekil 2.23. HMX class 1 DSC termogramı 29

Şekil 2.24. HMX class 5 DSC termogramı 29

Şekil 2.25. HMX hammaddesinin molekül yapısı 30

Şekil 2.26. HMX FT-IR spektrumu 30

Şekil 2.27. HMX class 1 hammaddesinin TGA termogramı 31

Şekil 2.28. HMX class 5 hammaddesinin TGA termogramı 32

Şekil 2.29. BAM fall hammer BFH-12 darbe hassasiyeti ölçüm cihazı 33

Şekil 2.30. Darbe hassasiyeti (impact sensitivity) testi sonucu..... 34

Şekil 2.31. STANAG 4487 [15] tablo A-1'de ki kuvvet dağılımı 35

Şekil 2.32. BAM friction apparatus fskm-10 sürtünme hassasiyeti ölçüm cihazı 36

Şekil 2.33. Porselen silindir ve porselen plaka..... 36

Şekil 2.34. HMX class 1 hammaddesinin sürtünme hassasiyeti test sonucu 36

Şekil 2.35. Malvern marka mastersize3000 model tanecik boyutu ölçme cihazı 37

Şekil 2.36. HMX class 1 hammaddesinin tanecik boyu dağılım grafiği..... 38

Şekil 2.37. HMX class 5 hammaddesinin tanecik boyu dağılım grafiği..... 38

Şekil 2.38. Metrohm marka 876 dostimat plus model otomatik titratör 41

Şekil 2.39. 2 litre hacimli reaktörde HMX/SU dispersiyonunun hazırlanması..... 46

Şekil 2.40. 2 litre hacimli reaktördeki sentez düzeneği..... 48

Şekil 2.41. 2 litre hacimli reaktördeki destilasyon düzeneği..... 49

Şekil 2.42. 5 litre hacimli reaktörde gerçekleştirilen PBXN-9 üretimi 53

Şekil 2.43. 5 litre hacimli reaktör kullanılarak yapılan üretimlerde dökme (bulk) yoğunluk değerlerinin HMX/su oranına göre değişim grafiği 53

Şekil 2.44. Soxhlet ekstraksiyon sistemi..... 56

Şekil 3.1. Specac marka manuel pres..... 63

Şekil 3.2. PBXN-9 Ürünlerinin presleme işlemi sonrası pelet formu..... 64

Şekil 3.3. PBXN-9 ürününün TGA termogramı 67

Şekil 3.4. PBXN-9 ürününün DSC termogramı 68

Şekil 3.5. PBXN-9 ürünün FT-IR spektrumu 68

Şekil 3.6. Tescan marka vega 3 model SEM cihazı 69

Şekil 3.7. PBXN-9 ürününün SEM görüntüleri, a) 100x, b) 500x, c) 1kx, d) 5kx..... 70

Şekil 3.8. Darbe hassasiyeti (impact sensivitiy) test sonucu..... 71

Şekil 3.9. Patlama reaksiyonu pozitif olan kılavuz halka ve silindir 71

Şekil 3.10. Sürtünme hassasiyeti (friction sensitivity) test sonucu 72

Şekil 3.11. AET 402 automatic explosion temperature tester cihazı 73

Şekil 3.12. PBXN-9 numunesinin otomatik patlama sıcaklık ölçüm sonucu 73

Şekil 3.13. OZM marka stabil vı vacuum stability tester cihazı 75

Şekil 3.14. OZM marka stabil VI vacuum stability tester arayüzü 75

Şekil 3.15. XSPARK elektrostatik kıvılcım hassasiyeti test cihazı 78

Şekil 3.16. Hitachi exstar marka, SII TG/DTA 7300 model cihazı 80

Şekil 3.17. Kissinger yöntemi veri grafiği 81

Şekil 3.18. Angelantoni-ACS marka DY250C model iklimlendirme kabini..... 83

Şekil 3.19. Binder marka iklimlendirme kabini 84

Şekil 3.20. Yaşlandırma öncesi PBXN-9 numunesinin TGA termagramı..... 85

Şekil 3.21. Yaşlandırma sonrası PBXN-9 numunesinin TGA termogramı 85

Şekil 3.22. PBXN-9 numunesinin yaşlandırma öncesi DSC diyagramı 86

Şekil 3.23. PBXN-9 numunesinin yaşlandırma sonrası DSC termogramı..... 86

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Başlıca PBX ürünleri 9

Tablo 2.1. PBXN-9 üretim prosesi geliştirme ve proses eniyileme çalışmalarında kullanılan kimyasal maddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri..... 11

Tablo 2.2. DOA karakterizasyon çalışması test sonuçları 21

Tablo 2.3. 2 lt hacimli reaktör ile PBXN-9 üretiminde kullanılacak hammadde girdi miktarları 45

Tablo 2.4. 2 lt hacimli reaktör kullanılarak yapılan pbxn-9 üretimleri için uygulanan proses koşulları 51

Tablo 2.5. MIL-E-82875 [9] standardında belirtilen PBXN-9 kimyasal kompozisyonu 54

Tablo 2.6. 5 lt hacimli reaktör kullanılarak yapılan PBXN-9 üretimleri için uygulanan proses koşulları 55

Tablo 2.7. Tartılan PBXN-9 ağırlık değerleri 56

Tablo 2.8. Reflux sonrası balonların ağırlık değerleri 57

Tablo 2.9. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. üretim) ürününde Ekstrakte Edilen Madde Miktarları sonuçları (çözücü: metanol) 57

Tablo 2.10. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. üretim) ürününde ekstrakte edilen madde miktarları sonuçları (çözücü: hekzan) 58

Tablo 2.11. HyTemp oranının belirlenmesi analizi için PBXN-9 numunesi tartım değerleri 58

Tablo 2.12. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. üretim) numunesinde HyTemp miktarları sonuçları 59

Tablo 2.13. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. üretim) numunesinde HMX miktarları sonuçları 60

Tablo 2.14. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-9. üretim) ürününde ekstrakte edilen madde miktarları sonuçları (çözücü: hekzan) 61

Tablo 2.15. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-9. üretim) numunesinde HyTemp miktarları sonuçları 61

Tablo 2.16. PBXN-9 (5 lt hacimli reaktör) ürünlerinde ekstrakte edilen madde miktarları sonuçları (çözücü: hekzan) 61

Tablo 3.1. Preslenerek hazırlanan PBXN-9 pelletlerinin ağırlık, çap ve yükseklik değerleri 64

Tablo 3.2. Preslenerek hazırlanan PBXN-9 pelletlerinin pellet ağırlığı, dereceli silindir ağırlığı, su miktarı ve yoğunluk değerleri 65

Tablo 3.3. VTS sonuçları 75

Tablo 3.4. XSPARK elektrostatik kıvılcım hassasiyeti testi hesaplaması 78

Tablo 3.5. Raf ömrü hesaplaması için gerekli olan veriler 81

Tablo 3.6. PBXN-9 numunelerin günlük ağırlık ölçümleri 83

Tablo 3.7. PBXN-9 numunelerin nem absorplama kapasiteleri 83

Tablo 3.8. -40°C sıcaklıkta yaşlandırma sonrası TGA termogramlarından belirlenen PBXN-9 ürünü kimyasal kompozisyon değerleri 85

1. GİRİŞ

1.1. Enerjetik Malzemeler

Enerjetik malzemeler, moleküler yapılarında depolanan enerjiyi serbest bırakabilen bir malzeme sınıfındadır. Bu malzemeler; ısı, şok ve elektrik akımı gibi dış etkenlerin etkisiyle uyarılıp, kısa sürede enerji yayan patlayıcılardır. Enerjetik malzemenin bilinen en eski keşfi, 6. Yüzyılda Çinli Simyacı Sun Simiao tarafından, kükürt ve nitrat tuzlarının karışımı sonucunda gerçekleşmiştir. 1867 yılında Alfred Nobel tarafından, nitrogliserin ve silika karışımı olan, nispeten daha güvenli ve kararlı dinamit üretilmiştir. Birinci Dünya Savaşı'nda kullanılan dinamit büyük bir ilgi görmüş ve oldukça fazla talep edilmiştir. Enerjetik malzemeler ilk olarak askeri uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır, fakat gün geçtikçe madencilik, inşaat ve uzay araştırmaları alanlarında da kullanılmıştır. Genel olarak enerjetik malzemeler üç ana başlıkta sınıflandırılmıştır [1].

1.1.1. Patlayıcılar;

Patlayıcıların büyük miktarda enerji açığa çıkarması ve çok kısa bir zaman içerisinde büyük kuvvet üretecek şekilde etki etmesi beklenir. Yüksek enerji çıkışı elde etmek için, patlama olarak bilinen reaksiyonun hızla yayılması gerekir. Patlama, alevlenme ve düzenli yakıt yanması terimleri birbirinden farklı olgulardır. Düzenli yakıt yanması durumunda reaksiyon hızı, nispeten yavaş olan ve düşük yayılma hızına yol açan reaktif türlerin difüzyonu (kütle transferi) ile sınırlıdır. Alevlenme durumunda oksitleyici madde ve yakıt önceden karıştırılır, dolayısıyla reaktif türlerin yayılması hızı belirleyen adım değildir. Reaksiyonun yayılması ısı transferi ile kontrol edilir ve bu da normal yakıt yanmasından daha hızlı gerçekleşir [1]. Patlayıcıları karakterize etmek için hassasiyet, patlama ısısı ve patlama hızı gibi çeşitli parametreler kullanılır [2].

- **Hassasiyet;**

Patlayıcı malzemenin ısı, şok, sürtünme, darbe ve kıvılcım gibi dış etkenlere karşı olan direncini belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Patlayıcılar hassasiyetlerine göre birincil patlayıcılar, ikincil patlayıcılar ve üçüncül patlayıcılar olarak üç ayrı başlıkta incelenmektedir [2].

i. **Birincil Patlayıcılar;**

Darbe, sürtünme, şok ve ısıya karşı son derece hassastırlar. Genelde kapsüller ile birlikte kullanılan ve çoğu inorganik esaslı olan patlayıcılardır. Civa Fülminat, Kurşun Stifnat ve Kurşun Azit bu patlayıcılara verilebilecek en iyi örneklerdendir [2].

ii. **İkinci Patlayıcılar;**

Darbe, sürtünme, şok ve ısıya karşı nispeten daha duyarsızlardır ancak genellikle daha güçlüdürler. Birincil patlayıcılara göre daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyarlar. Askeri silahlarda genellikle ana patlayıcı olarak kullanılırlar. TNT (Trinitrotoluen), PETN (Pentaeritritoltetranitrat), RDX, HMX (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan) ikincil patlayıcılara verilebilecek başlıca örneklerdendir [2].

iii. **Üçüncül Patlayıcılar;**

Darbe, sürtünme, şok ve ısıya karşı çok duyarsızlardır ve kullanılmak için büyük enerjiye ihtiyaç duyan patlayıcılardır. ANFO üçüncül patlayıcılara verilebilecek başlıca örnektir. Patlayıcıların başlıca formları; preslenmiş, plastik bağlı, döküm, macun, kauçuk, ekstrüde edilebilir veya yapıştırılabilir, bulamaç ve emülsiyon, dinamitler, sıvılar, metal katkı maddeleri olarak bilinir [2].

- **Patlama Isısı;**

Patlama sırasında açığa çıkan ısı miktarını belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Patlatma ısısı, patlama sonunda ortaya çıkan gaz ile birleşerek daha yüksek bir güç elde etmeyi sağladığı için patlayıcılar için büyük önem arz etmektedir [1].

- **Patlama Hızı;**

Patlama sonrasında enerjinin ne kadar hızlı yayıldığını belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Patlama hızının fazla olmasına en büyük etki kullanılan patlayıcı maddenin miktarıdır. Kullanılan patlayıcı miktarı ile patlama sonrasındaki açığa çıkan basınç doğru orantılıdır. Uygulama alanlarında en yüksek basınca ulaşılmak birinci önceliktir. Bu basıncı sağlamak içinde patlama hızının yüksek olması gerekmektedir [1].

Patlayıcıların kullanışlılığını etkileyen en önemli faktörler, yüksek etki gücüne sahip

olması, taşınabilmesi ve depolanabilmesidir. İkincil patlayıcılar yüksek etki gücüne sahip olmasının yanı sıra taşınma ve depolanma konusunda da etkili bir tercihtir [1].

1.1.2. Roket Yakıtları

Roket yakıtlarının patlaması beklenmez, ancak kontrollü bir şekilde yanması yani patlayıcılardan farklı olarak roket yakıtları için parlamadan patlamaya geçiş (DDT) istenmez. Roket yakıtları sıvı veya katı formda olurlar. Oksitleyici ve indirgeyici toz karışımlardan katı forma sahip olan roket yakıtı elde edilir. Roket yakıtı formülasyonlarında, farklı kimyasal yapılarda pek çok patlayıcı madde kullanılmaktadır. RDX ve HMX gibi yüksek enerjiye sahip patlayıcılar, yanma sırasında patlamayı başlatacak bir enerji oluşmadığı sürece roket yakıtı olarak da kullanılabilirler. Katı yakıtla çalışan roket motorları, sıvı pompası veya düşük sıcaklıklarda sıvılaştırılmış gazları (sıvı azot, sıvı oksijen, sıvı argon, sıvı hidrojen vb.) depolamak ve taşımak için özel olarak tasarlanmış kriyojenik bir tank bulunmadığından, ağırlık bakımından yüksek itici madde oranına sahiptir ve bu sebeple de güvenli bir sistemdir. Bu sistemlerin dezavantajı ise, motor çalıştırıldığında katı yakıtlarının yanma sürecindeki kontrolün çok sınırlı olmasıdır. Sıvı roket yakıtları, tek yakıtlı ve çift yakıtlı olarak ikiye ayrılırlar. Hidrojen peroksit ve hidrazin gibi yaygın monopropellantlar, gaz ürünlerini ve ısıyı açığa çıkarmak için katalitik olarak ayrışabilirler [1].

Roket yakıtları kimyasal olarak yarı kararlı haldedirler. Gözenek sayısının az olması roket yakıtları için önemli bir parametredir. Üretim sırasında gözeneklilik düzeyinin azaltılması için büyük çaba gösterilmektedir. Roket yakıtları ses hızının altındaki değerlerde ilerleyen hızlı bir yanmaya maruz kalır ve bu reaksiyon termal enerji ve gaz açığa çıkarır. Yanma hızının kontrolü, roket veya silahın tasarım basıncıyla kontrol edilir [1].

1.1.3. Piroteknik Malzemeler

Prioteknik malzemeler, ateşlendiğinde ısı, duman, renkli ışık, alev ve az da olsa gaz üreten, yakıt ve oksitleyici maddeler içeren, bağımsız olarak ekzotermik kimyasal reaksiyon yeteneğine sahip malzemelerdir. Havai fişek, kibrit, otomobil hava yastığı, madencilik, taş ocakları gibi alanlarda kullanılmaktadır [2].

Bilinen özellikleri şu şekildedir;

- Genellikle yakıt metaldir ve oksitleyici madde ise tuzlar veya metal oksitlerdir,
- Kimyasal olarak yarı kararlı halde bulunurlar,
- Reaksiyon verme oranları çok düşüktür,
- Ürettikleri enerji miktarları fazladır.

1.2. Plastik Bağlı Patlayıcılar (PBX'ler)

1.2.1. PBX tanımı

Plastik Bağlı Patlayıcılar (PBX), polimerik bir bağlayıcıyla birbirine bağlanan patlayıcı bileşenlerden oluşmaktadır. PBX, kolay şekil verilebilmesi ve daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmesi gibi avantajları nedeniyle günümüzde yaygın olarak kullanılan bir askeri patlayıcı sınıfıdır. Genel olarak %85-95 oranında ikincil patlayıcı ve bir polimer bağlayıcı içeren kompozit malzemelerdir. Bu patlayıcıları, performansın yanı sıra diğer patlayıcılardan ayıran önemli özelliklerden bir tanesi de yüksek güvenlik sağlamalarıdır. Şekillendirilebilmesi ve istenen büyüklükte parçalara bölünebilmesi sayesinde özellikle tahrip işlemleri için idealdir. Enerjetik malzemelerin, inert polimerik matriks ile kaplanması işlemi olan duyarsızlaştırma prosesi, preslenebilir PBX için temel üretim prosesidir. Sıradan bir PBX formülasyonunda genel olarak küçük kristaller formunda 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan (HMX), 1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazinan (RDX), Pentaeritritoltetranitrat (PETN) veya Triaminotrinitrobenzene (TATB) gibi ikincil bir patlayıcılar kullanılmaktadır [3].

Bağlayıcının türü ve PBX'in formülasyonu, patlayıcı ürünün özelliklerini belirleyen en önemli husustur. Bağlayıcının görevi ikincil patlayıcı üzerine kaplanıp sistemi duyarsız hale yani güvenli bir hale getirmektir. Sistemin güvenliğini sağlamanın yanı sıra maksimum performans verecek şekilde de optimize edilmesi gerekmektedir [3]. İkincil patlayıcılar ile birlikte kullanılan ve bağlayıcı görevi gören polimer kullanımının iki ana amacı vardır. Birincisi; yüksek patlama gücüne sahip olan ikincil patlayıcıyı istenmeyen dış etkenlere karşı duyarsızlaştırmak, ikincisi ise, kompozit malzemeye yapısal bir bütünlük kazandırmaktır. PBX'ler ile ilgili yapılan çalışmalarda, bağlayıcıların hem performansa hem de hassasiyet üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bağlayıcıların termal, mekanik ve duyarsızlık özellikleri, PBX'lerin performans ve taşınma/depolanma koşullarını belirleyici karakteristik özellikler olduğundan PBX

formülasyonları için bağlayıcı seçimi önemli ve titiz bir çalışma gerektirmektedir [4].

PBX'lerin tasarımı sırasında; ısı, darbe, sürtünme ve statik elektrik gibi dış etkenlerden etkilenmeyecek şekilde yapılmasına büyük önem gösterilmiştir. Aynı zamanda PBX'lerin içerisinde bulunan dolgu malzemelerinin yapıları zamanla değişiklik gösterebilmektedir. Bu sebeple günümüzde polimer bağlayıcılarının raf ömrü üzerinde nasıl bir etkiye sahip oldukları hakkında da çalışmalar yapılmıştır [3].

PBX'leri, formülasyonlarında kullanılan polimerik malzemelere bağlı olarak termoplastik veya termoset olmak üzere iki ana grupta toplamak mümkündür. Bu sınıflandırmanın yanında üretim yöntemine veya şekillendirme yöntemine göre de sınıflandırmalar yapılmaktadır [3].

Bir patlayıcı formülasyonunun kullanım amacına uygun şekillendirilmesi için uygulanan teknikler, formülasyonun fiziksel özelliklerine bağlıdır, bu nedenle tüm patlayıcı formülasyonları için tek bir şekillendirilme tekniğinden söz edilemez. Preslenerek şekillendirme/dolum tekniği; ekonomik olması, sonuç ürünün kalitesi, hızlı üretim imkanı ve daha iyi boyutsal kontrolün sağlanabilmesi gibi avantajları ile tercih edilir. En yaygın bilinen askeri uygulama, yüksek patlayıcı yüklü PBX'lerin şekillendirilmesidir. Presleme tekniği, patlayıcı karışımının tüm yüzeyinden hidrostatiksel veya izostatiksel olarak direkt veya arttırılarak basınç uygulama gibi farklı metotlar kullanılarak gerçekleştirilir.

PETN, RDX, HMX gibi enerjetik malzemeler, darbe, sürtünme ve şok hassasiyetleri ve granül formları nedeniyle direkt olarak preslenemezler. Tanecik yüzeyleri vaks veya polimer ile kaplanarak hassasiyet değerleri emniyet limitlerine düşürülür ve bu kaplama prosesi "Phlegmatization" olarak tanımlanır. Patlayıcı formülasyonlarının basınç dayanımını ve paketlenme yoğunluk değerlerini arttırmak ve aynı zamanda hassasiyetini azaltmak için çinko stearat, baryum stearat, grafit gibi proses katkı maddeleri (en az %1) de kullanılmaktadır. "Slurry Proses" olarak adlandırılan tanecik yüzeyinin inert bir malzeme ile kaplanması prosesinde, enerjetik malzemenin tanecik boyutu, yük basıncı, presleme süresi, boy/çap oranı gibi parametreler presleme sürecinin güvenliğini tanımlar. Patlayıcı formülasyonunda kullanılan enerjetik malzemenin tanecik boyutu dağılımının geniş olması (multimodal particle size distribution), enerjetik katı malzeme yükleme oranının arttırılmasına imkan sağlar. Bir enerjetik malzemenin kristal tanecik boyutu ve kristal düzeni, sonuç ürününde ayrışma (decomposition), parlama (deflagration),

parlamadan patlamaya geçiş (DDT), dayanıklılık (strength) ve hassasiyet (sensitivity) gibi birçok faktörü etkiler. Preslenerek şekillendirilebilen kompozit patlayıcıların en yaygın kullanım alanı farklı tip harp başlıkları ve tahrip kalıplarıdır. Preslenerek şekillendirilebilmeye uygun patlayıcı formülasyonları, ekstrüzyon prosesi ile patlayıcı şekillendirme uygulamaları için de uygundur [3].

1.2.2. PBX kullanımının avantajları

Plastik bağlı patlayıcıların başlıca avantajları aşağıda sıralanmıştır.

- Polimer malzemenin içeriği bir elastomer (kauçuk malzeme) ise, dışarıdan alabileceği şokları absorbe etme eğiliminde olacağından istem dışı patlamalara karşı çok duyarsız bir hale gelecektir. Duyarsızlık mühimmatlar için kritik bir öneme sahip olduğundan PBX'ler patlayıcılar içinde avantajlı bir hale gelmektedir.
- Sert polimerler ile kullanılarak nihai ürünün çok sert bir yapıya sahip olmasını ve yüksek basınç altında bile istenilen şekilde kalmasını sağlayan PBX'ler üretilebilmektedir.
- PBX'ler oda sıcaklığında istenilen şekle preslenebilmektedir.
- Birçok PBX'in işlenmesi son derece güvenlidir. Bir PBX ürünü torna veya CNC makinesinde hassas bir şekilde şekillendirilebilir. Bu teknik modern nükleer silahlar için gerekli olan patlayıcı gövdelerini işlemek için kullanılır [5].

1.2.3. PBX tarihçesi

PBX bağlayıcı sistemlerinin geliştirilmesi katı yakıtlı roket teknolojisinden elde edilmiştir. 1942'de California Teknoloji Enstitüsü Guggenheim Havacılık Laboratuvarı'ndaki bir grup, basit bir asfalt-zift karışımı geliştirmiştir. Bu ilk dökülebilir kompozit katı yakıt olmuştur. İki yıl sonra, Jet Propulsion Laboratory (JPL) olarak bilinen aynı grup, Thiokol adlı kimya şirketi tarafından geliştirilen polisülfür polimerinden yapılan bir bağlayıcıyı denemişlerdir. Bu, basit bir kimyasal reaksiyonla kauçuksu bir katıya dönüştürülebilen ilk sıvı polimerdir. Bağlayıcının viskozitesini, katı madde yüklemesini, yaşlanma stabilitesini ve düşük sıcaklıktaki mekanik özelliklerini geliştirmek için birçok formülasyon denenmiştir. 1952 yılında, o zamanlar katı yakıtlı roketlerin geliştirilmesi ve imalatında yer alan Thiokol, roketlerin yanma sıcaklığını

düşürürken performansı artırmak amacıyla polisülfidlerin yerine sıvı polibütadien polimerlerinin kullanılması üzerine araştırmalar yapmıştır.

1950'li yılların başında poliüretan bağlayıcı sistemleri enerjetik malzeme formülasyonlarında kullanılmaya başlanmıştır. Düşük sıcaklıkta kristalleşme, neme duyarlılık ve düşük raf ömrü gibi temel sorunlar, plastikleştiriciler, bağlayıcı maddeler ve antioksidanlar gibi kimyasalların eklenmesiyle iyileştirilmiştir.

1960'larda da hidroksi sonlu polibütadien (HTPB) geliştirilmeye başlanmış ve 1972'de roket motorlarında yapılan ilk test, HTPB'nin düşük sıcaklıkta daha yüksek gerinim kapasitesi ve daha iyi bir raf ömrü gibi özellikleri ile karboksi sonlu polibütadien (CTPB)'e göre daha avantajlı olduğunu göstermiştir. O zamandan bu yana mükemmel mekanik ve artırılmış duyarsızlık özellikleri nedeniyle poliüretan bağlayıcılar en yaygın kullanılan polimerler haline gelmiştir. Kompozit yakıtların formülasyonlarında kullanılan bağlayıcılar üzerine yapılan araştırmalar ve yöntemler, aynı zamanda patlayıcı formülasyonlara da uygulanmıştır. İlk PBX 1947'de Los Alamos'ta geliştirilmiştir. Bağlayıcı olarak Polistiren kullanılmıştır. Geçmişten günümüze kadar, bu amaç doğrultusunda floroelastomerler, polivinilklorür ve CTPB'ye dayalı olarak birtakım bağlayıcılar geliştirmiş ve kullanılmıştır. Mevcut PBX formülasyonunda en yaygın olarak kullanılan polimer olarak poliüretan tercih edilmiştir [6].

1.2.4. PBX kullanımında yaşanan problemler ve çözümleri

Patlayıcıların üretim prosesleri ne kadar hassas ise, depolama ve sevkiyat konuları da bir o kadar hassaslık gerektirmektedir. Bunun yanı sıra PBX'ler, daha düşük hassasiyete, yüksek patlama gücüne ve uzun bir raf ömrüne sahip olacak şekilde tasarlanmışlardır. Yaşlanmanın patlayıcı malzemeler üzerinde performans kayıpları ve güvenlik sorunları gibi olumsuz etkileri olmaktadır. PBX'ler, yaşlanma sonucunda ortaya çıkabilecek sorunların ortadan kaldırılması için tasarlandığından büyük bir öneme sahiptirler.

Askeri mühimmatların depolanması veya taşınması sırasında yaşanan istemsiz ve kontrolsüz patlamalar sonucunda, mühimmatların geliştirilmesinde en önemli itici gücün mühimmatın salt performansı, diğer bir tanımla etkinliği ve yıkıcı gücü olmadığı acı tecrübelerle anlaşılmıştır. Geçmişte çeşitli ülkelerde kaza sonucu oluşan mühimmat tetiklenmeleri ve domino etkisi neticesinde yaşanan patlamalar, mühimmat geliştirilmesi

alanında güvenliğin, en az tahrip performansı kadar önemli bir parametre olduğunu ön plana çıkarmış, bunun neticesinde "Duyarsız Mühimmat" kavramı ortaya çıkmıştır. [4]

1.2.5. PBX kullanım alanları

Mevcut PBX'lerdeki en yaygın bağlayıcı sistemler poliüretan bazlıdır. İstem dışı oluşabilecek patlamaya karşı duyarlılığı azaltılmış mühimmatlar, patlayıcıların geliştirilmesinde önemli bir odak noktası haline gelmiştir. PBX, roket yakıtlarından havadan havaya füzeler, havadan karaya füzeler, torpidolar, tank mühimmatları gibi geleneksel mühimmatlarda kullanılan ana patlayıcı maddesine kadar çok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Günümüzde duyarsız mühimmatların tamamının vazgeçilmez unsuru olan PBX'lerin çok geniş bir kullanım alanı vardır. Bunların başlıcaları şöyle sıralanabilir [4]:

- Havadan karaya füzeler (APACHE-AP, AS30LS, SCALP-EG/STORM SHADOW)
- Havadan havaya füzeler (SUPER 530, MAGIC II, MICA)
- Karadan havaya füzeler (CROTALE/VT1)
- Gemilere karşı füzeler (EXOCET, OTOMAT, MARTE MK2)
- Duyarsız savaş başlıkları (HELL-FIRE, MK 125 Mod 1)
- Bombalar (MK81, MK82, MK83, MK84, BLU110, BLU111, BLU117, CBEMS-BANG, BLU109, GBU12, BLU116/B)
- Torpidolar (F-17, TP 2000)
- Sualtı mayın temizleme (ARCHERFISH, SEEWOLF)
- Havan topları (120 mm)
- Tank mühimmatları (120 mm)
- Topçu mühimmatları (60 mm, 155 mm)
- Reaktif zırhlar
- Antitank roketleri (Penguin, TOW-2A)

- Mayınlar (STONEFISH MK2)
- Tapalar (M732A2, yaklaşım tapası)

Bu tez çalışması kapsamında üretilen PBXN-9, PBX'lerin kullanım alanlarının dışında, (roket yakıtlarından havadan havaya füzeler, havadan karaya füzeler, torpidolar, tank mühimmatları gibi geleneksel mühimmatlar) büyük ve orta kalibreli mühimmatlarda preslenmiş duyarsız patlayıcı güçlendiricilerin ve ana savaş başlığı yüklerinin üretiminde kullanılır.

1.2.6. PBX türleri

Tablo 1.1'de başlıca PBX ürünleri yer almaktadır [7].

Tablo 1.1. Başlıca PBX ürünleri

Sıra No	PBX Adı	İçeriği (kütlece)
1	PBX 9401	RDX %94,2 / Polystyrene %3,6 / Trioctylphosphate %2,2
2	PBX 9404	HMX %94 / NC %3 / CEF (chloroethylphosphate) %3
3	PBX 9405	RDX %93,7 / NC %3,15 / CEF %3,15
4	PBX 9407	RDX %94 / Exon-461 (polymer) %6
5	PBX 9501	HMX %95 / Estane %2,5 / Nitroplasticizer (NP) %2,5
6	PBX 9502	TATB %95 / Kel-F Elastomer %5, X-0290
7	PBX 9503	TATB %80 / HMX %15 / Kel-F Elastomer %5, X-0351
8	PBX 9504	TATB %69,8 / PETN %25 / Kel-F Elastomer %5 / Dye %0,2, X-0407
9	PBXN-5	HMX %95 / Viton A %5, LX-10
10	PBXN-7	TATB %60 / RDX %35 / Viton %5
11	PBXN-7 Type 1	TATB %60 / RDX %35 / Teflon %5
12	PBXN-7 Type 2	TATB %60 / RDX %35 / Viton-A %5
13	PBXN-9	HMX %92 / HyTemp %6 / Di Octyl Adipate (DOA) %2
14	PBXN-109	RDX %64 / %Al 20 / binder %20
15	PBXN-110	HMX %88 / HTPB (Hydroxy-terminated Polybutadiene) %12, PBXW-113
16	PBXN-111	AP %43 / Al %25 / RDX %20 / Binders %12
17	PBXN-112	HMX %89 / Cobalt Acetoacetinate (polylaurylmethacrylate binder) %0.0025, PBXC-129
18	PBXN-113	HMX %45 / Aluminum %35 / HTPB (Hydroxy-terminated Polybutadiene) %9,335 Isodecyl Pelargonate %9,335 / Isophorone Diisocyanate %0,89 / Lecithin %0,36 Triphenylbismuth %0,03 / Ethanox-702 %0,05

1.2.7. Tezin amacı

Bu çalışmada geliştirilen PBXN-9 patlayıcısının formülasyonu, düşük kaynama noktalı plastikleştirici Di Oktil Adipat (DOA), HyTemp 4454 kodlu poliakrilat elastomer ve enerjetik bileşen olarak HMX karışımından oluşmaktadır. Yapının esnekliği, patlayıcı malzemenin şok ve sürtünmeye karşı olan hassasiyetini azaltmaktadır. Elde edilen malzeme beyaz granül toz formunda bulunmaktadır [8].

1.2.8. Tezin özgün değeri

Ülkemizde PBXN-9 üretimi mevcut değildir, Füze Teknolojileri Kontrol Rejimi'ne tabi olduğu için yurtdışı üreticilerinden tedarik süreçlerinde jeopolitik nedenlerden dolayı önemli gecikmeler yaşanmakta ve tedarik edilememektedir. Tedarik süreçlerinde yaşanmakta olan problemler, Ülkemizde gerçekleştirilmekte olan mühimmat üretimlerinde de gecikmelere neden olmaktadır. Bu tez çalışması ile Ülkemiz imkanlarıyla üretilmesi için gerekli olan PBXN-9 üretim prosesi geliştirilmiş olacak, 1 kg/kafile ölçekli üretimi sonucunda elde edilecek ürünün kalitesi MIL-E-82875 [9] dokümanlarına uygun olarak doğrulanacaktır.

1.2.9. Tezin yöntemi

PBXN-9, formülasyonunda kullanılacak polimerik bağlayıcının uygun bir çözücüde çözünmesi ve uygun plastifiyanın eklenmesi sonucunda elde edilecek kaplama çözeltisinin, enerjetik bileşen olan HMX'in su içindeki dispersiyonuna eklenmesi, üretim prosesinde kullanılan çözücü destilasyon işlemi ile karışımdan uzaklaştırılması aşamaları uygulanarak üretilecek, polimerik bağlayıcı ve plastifiyan karışım oranı, HMX/Destile su dispersiyonu karışım oranı, proses sıcaklığı, karıştırma hızı, proses süresi gibi proses parametreleri optimize edilecektir. Elde edilecek granül formundaki PBXN-9, kimyasal/fiziksel/performans karakterizasyonları yapılacaktır.

1.3. HMX

1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan (HMX), yüksek patlama performansı ve yüksek erime noktası gibi özelliklerinden dolayı askeri uygulamalarda kullanılması tercih edilen güçlü patlayıcılar sınıfında yer alan bir patlayıcıdır. HMX, 1941 yılında keşfedilmiş ve

askeri operasyonlarda kullanılmıştır. Ancak yüksek maliyeti sebebiyle yaygın kullanımı noktasında bir sınırlandırılma getirilmiştir. HMX kabaca; hekzametilen tetraaminin, nitrik asit ve asetik anhidrit karışımı ile nitrolizi sonrası oluşan bir patlayıcıdır [10]. HMX, oktogen ve siklotetrametilen-tetranitramin olarak da adlandırılır [11].

HMX ısı, sürtünme ve darbelere karşı oldukça duyarsızdır. Beyaz renkte, kokusuz ve şeffaf kristaller halinde bulunur. Duyarsız olması sebebiyle plastik bağlı patlayıcılarda oldukça yaygın kullanıma sahiptir. Bunun yanı sıra roket yakıtı olarak da kullanılmaktadır [12]. HMX'in insanlar üzerindeki olası sağlık etkilerine ilişkin çok az bilgi bulunmaktadır. Çalışmalar yalnızca hayvanlar üzerinde yapılmıştır. Sıçanlar, fareler ve tavşanlar üzerinde yapılan çalışmalar, HMX'in yutulması veya cilde bulaşması halinde karaciğer ve merkezi sinir sistemine zararlı olabileceğini göstermektedir [11].

HMX'in erime sıcaklığı 276 °C ila 286 °C arasındadır. HMX'in alfa, beta, gama ve delta olmak üzere toplam 4 adet kristal formu bulunmaktadır. Beta formu en kararlı ve en duyarsız olan formudur. Plastik bağlı patlayıcılarda da HMX'in beta formu kullanılmaktadır. HMX aslında RDX olarak bilinen patlayıcı üretim prosesinde yer alan bir yan üründür. RDX üretimi sırasında alışılmadık şekillerde kristal yapıların fark edilmesi üzerine yapılan araştırmalar sonucunda RDX'ten %30 daha yoğun ve yüksek patlama hızına sahip HMX keşfedilmiştir. Bu sebeple HMX maliyeti RDX maliyetinin çok çok üstünde kalmaktadır [12].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

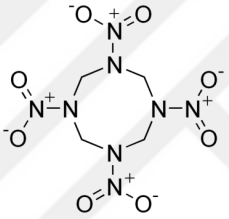
2.1. PBXN-9 Üretim Prosesi Geliştirme Çalışmalarında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında gerçekleştirilen PBXN-9 üretim prosesi geliştirme ve proses eniyileme çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler, kimyasal ve fiziksel özellikleri, saflaştırma işlemleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. PBXN-9 üretim prosesi geliştirme ve proses eniyileme çalışmalarında kullanılan kimyasal maddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Siklotetrametilen tetranitramin (HMX, Grade B, Class 1)		
Sağlandığı Firma	:	TÜBİTAK MAM Laboratuvarları'nda üretilmiştir.
CAS No	:	2691-41-0

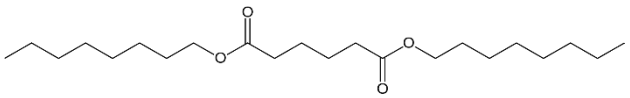
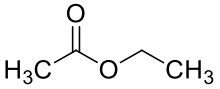
Tablo 2.1. devam

Kapalı Formülü	:	$C_4H_8N_8O_8$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	:	296,15
Saflık değeri (% ağırlık)	:	En az 98,0
Erime noktası (°C)	:	En az 277,0
Asetonda çözünmeyen madde miktarı (% ağırlık)	:	En fazla 0,05
İnorganik çözünmeyen madde miktarı (% ağırlık)	:	En fazla 0,03
Çözünmeyen partikül sayısı	:	No: 40 US standart elekte kalan: 0 No: 60 US standart elekte kalan: 5
Asidite (% ağırlık)	:	En fazla 0,02
Tanecik boyutu (% ağırlık) US Standart elek no		
50	:	90 ± 6
100	:	50 ± 10
200	:	20 ± 6
325	:	8 ± 5
Açık Formülü		

HyTemp 4454		
Sağlandığı Firma	:	Zeon Chemicals
Kül miktarı (% ağırlık)	:	En fazla 0,4
Mooney Viskozite (100 °C)	:	En az 22, En fazla 34
Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	:	En az -41,9, En fazla -36,8
Saflaştırma Metodu	:	Saflaştırılmadan kullanıldı.

Dioktil Adipat		
Sağlandığı Firma	:	Plastifay Kimya Endüstrisi A.Ş.
CAS No	:	123-79-5
Kapalı Formülü	:	$C_{22}H_{42}O_4$
Molekül ağırlığı (g/mol)	:	370,57
Ester içeriği (% ağırlık)	:	> 99,5
Renk, Hazen	:	< 20
Asidite (mgKOH/g)	:	< 0,1
Spesifik Gravite (20°C)	:	0,927±0,003
Refraktif indeks (20°C)	:	1,447±0,002
Alev alma noktası (°C)	:	> 190
Viskozite (20°C, cp)	:	10,5-16,5
Nem miktarı (% ağırlık)	:	< 0,1
Donma noktası (°C)	:	-79

Tablo 2.1. devam

Açık Formülü	:	
Saflaştırma Metodu	:	Saflaştırılmadan kullanıldı.
Etil Asetat		
Sağlandığı Firma	:	Düzey Lab.
CAS No	:	141-78-6
Kapalı Formülü	:	$C_4H_8O_2$
Açık Formülü	:	
Saflaştırma Metodu	:	Saflaştırılmadan kullanıldı.

2.2. PBXN-9 Ürün Karakterizasyon Yöntemleri

2.2.1. Yoğunluk değerinin hesaplanması

PBXN-9 ürününün yoğunluk testi, Specac marka pres cihazı kullanılarak MIL-E-81111 B [13] uluslar arası standardında ve MIL-E-82875[9] uluslar arası standardında yazan adımlara göre gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Nem içeriği analizi

PBXN-9 ürününün nem miktarı analizi, Metrohm markasının 915 KF Ti-Touch model cihazı ile yapılmıştır.

2.2.3. Nem tutma testi

PBXN-9 ürününün nem tutma testi, Angelantoni-ACS marka DY250C model iklimlendirme kabini kullanılarak yapılmıştır.

2.2.4. Termogravimetrik analizi(TGA)

PBXN-9 ürününün TGA analizleri, Perkin Elmer markasının TGA 8000 model cihazı ile azot atmosferinde 10°C/dk olarak yapılmıştır.

2.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (differential scanning calometer – DSC)

PBXN-9 ürünün DSC analizleri, TA Instrumets markasının DSC Q2000 model cihazı ile azot atmosferinde dakikada 10°C artış olacak şekilde yapılmıştır.

2.2.6. FT-IR spektrofotometrik analiz

PBXN-9 ürününün FT-IR analizi Perkin Elmer markasının FT-IR Spectrometer Frontier model cihazı ile yapılmıştır.

2.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscopy-SEM) analizi

Bu tez çalışmalarında SEM analizleri Tescan marka Vega 3 model cihazı (Şekil 3.6) ile yapılmıştır.

2.2.8. -40°C'de yaşlandırma analizi

PBXN-9 ürününün soğuk iklim koşullarında yapısında bir değişiklik olup olmadığını gözlemlemek için -40°C'de bir hafta boyunca yaşlandırma testi yapılmıştır.

2.2.9. Darbe hassasiyeti testi

PBXN-9 ürününün darbe hassasiyeti ölçümleri, STANAG 4489 [14] metoduna uygun olarak, BAM Fall Hammer BFH-12 marka/model darbe hassasiyeti ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.10. Sürtünme hassasiyeti testi

PBXN-9 ürününün sürtünme hassasiyeti ölçümleri, STANAG 4487 [15] metoduna uygun olarak, BAM Friction Apparatus FSKM-10 marka/model Sürtünme Hassasiyeti ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.11. Otomatik patlama sıcaklığı testi

PBXN-9 ürününün otomatik patlama sıcaklığı değerinin belirlenmesi ölçümleri, AET 402 Automatic Explosion Temperature Tester kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.12. Vakum termal kararlılık testi

PBXN-9 ürününün Vakum termal kararlılık testi, STANAG 4556 (Procedure 2A) [16] standardının patlayıcılar bölümündeki vakum kararlılık testinde verilen yöntem eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Bu testin yapılmasında OZM marka Stabil VI Vacuum Stability Tester cihazı kullanılmıştır.

2.2.13. Elektrostatik boşalma hassasiyeti ölçümü

PBXN-9 ürününün elektrostatik boşalma değerinin hesaplanması için XSPARK elektrostatik kıvılcım hassasiyeti test cihazı kullanılmıştır.

2.2.14. Raf ömrü tayini

PBXN-9 ürününün raf ömrü KİSSİNGER yöntemi ile belirlenmiştir. Raf ömrü hesaplamasında EXSTAR marka SII TG/DTA 7300 model cihaz kullanılmıştır.

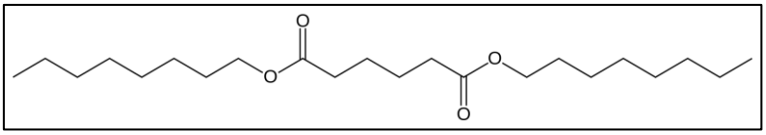
2.3. Hammadde Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında gerçekleştirilen PBXN-9 patlayıcısı formülasyon ve süreç geliştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin kalite kontrol/karakterizasyon çalışmalarında uygulanan test/analiz metotları ve elde edilen karakterizasyon sonuçları aşağıda açıklanmıştır.

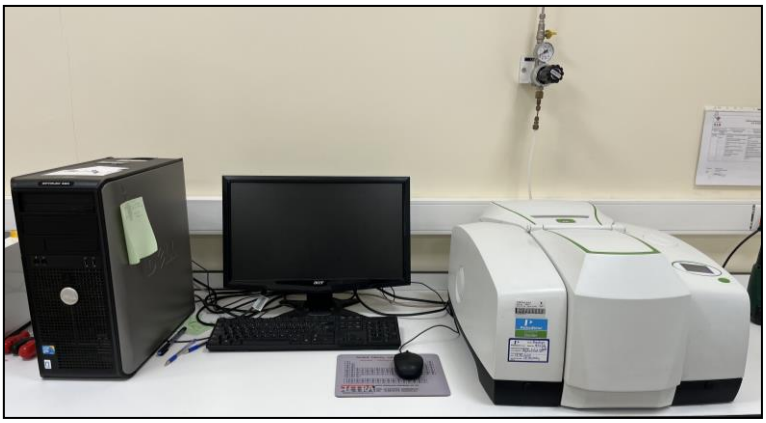
2.3.1. DOA karakterizasyon çalışmaları

2.3.1.1. FT-IR spektrofotometrik analiz

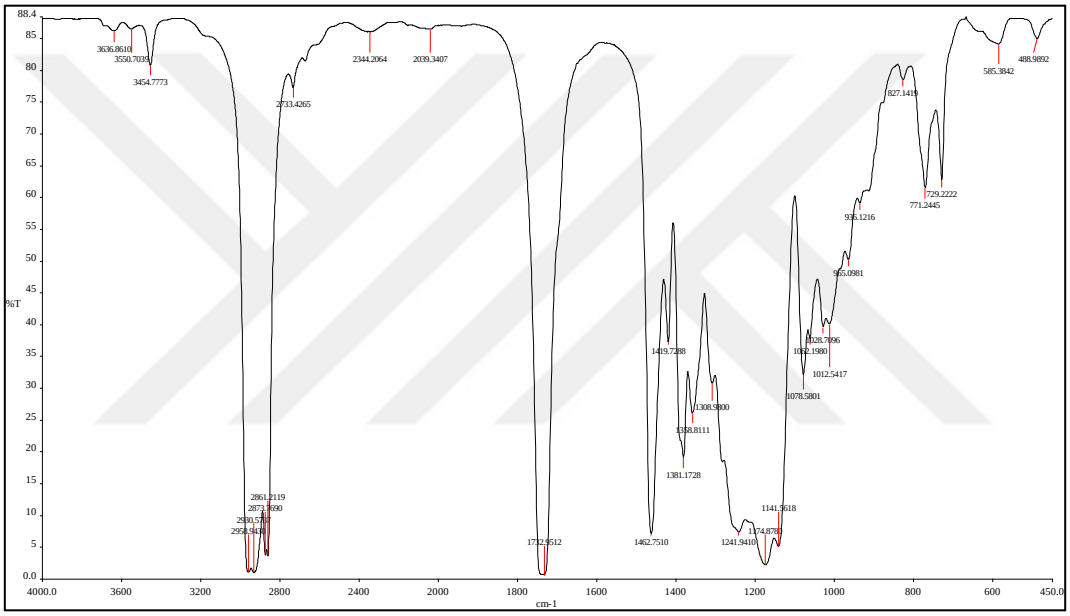
DOA hammaddesinin FT-IR Spektrofotometrik analizi, Perkin Elmer marka FT-IR Spectrometer Frontier model cihazı (Şekil 2.2) ile yapılmıştır. DOA numunesi, KBr diskin üzerine ince bir film olacak şeklinde damlatılmıştır. KBr disk yüzeyine tamamen sürüldüğüne emin olunduktan sonra cihaza yerleştirilip elde edilen spektrum kaydedilmiştir. Elde edilen spektrum Şekil 2.3'te paylaşılmıştır.



Şekil 2.1. DOA hammaddesinin molekül yapısı



Şekil 2.2. Perkin elmer marka FT-IR spectrometer frontier model cihazı



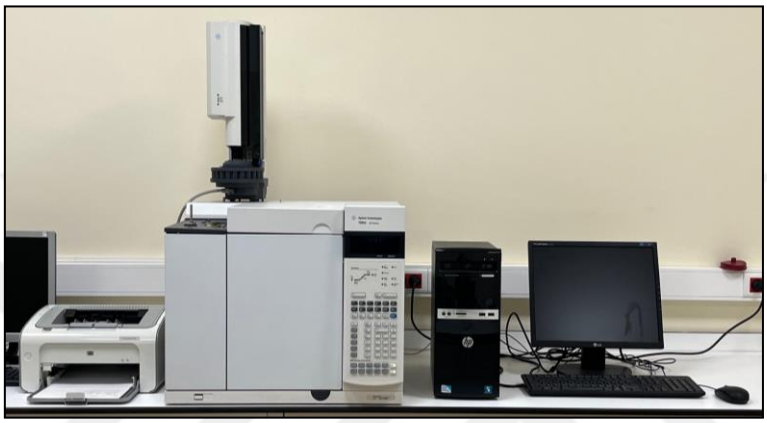
Şekil 2.3. DOA hammaddesine ait FT-IR spektrumu

Şekil 2.3'te DOA hammaddesinin spektrumunda görülebileceği gibi 1732 cm^{-1}'de görünen şiddetli pik, DOA hammaddesinin yapısında bulunan C=O bağlarının hareketlerini göstermektedir. 2930 ve 2958 cm^{-1}'de görünen pik ise, C-H bağlarının gerilme titreşimi hareketlerini göstermektedir. 1380 cm^{-1}'de görünen pik ise metil gurubunun deformasyon titreşimine aittir. 1300~900 cm^{-1} aralığında ise, ester grubundaki C-O-C bağının gerilme titreşimi göstermektedir.

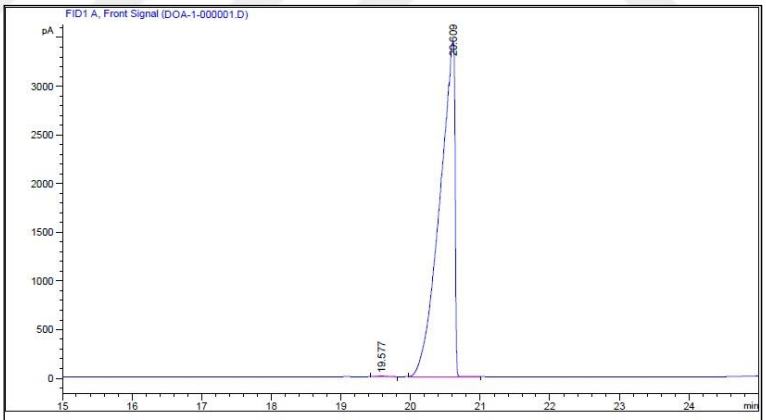
2.3.1.2. Gaz kromatografik analiz (gas chromatography - GC)

DOA hammaddesinin Gaz Kromatografik analizi, Agilent Technologies marka, 7890A model GC kullanılarak yapılmıştır. Tez kapsamında kullanılan GC Şekil 2.4'de

görülmektedir. Numunenin analizi, hidrojen ve kuru hava taşıyıcı gazları yardımıyla, akış hızı 1.5mL/dk olacak şekilde, ilk 1 dakika boyunca 180°C'de ve sonrasında 5°C/dk ısıtma hızında 280°C'ye çıkılarak toplam 55 dakikalık kromatografik metot uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Kromatografik analizde, Agilent HP-5 %5 Phenyl Methyl Siloxane marka kolon ve FID dedektör kullanılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen Kromatogramdaki pikler incelenerek, DOA saflık değeri kaydedilmiştir. Şekil 2.5'te DOA hammaddesinin GC-FID kromatogramı verilmiştir.



Şekil 2.4. Agilent technologies marka 7890A model GC cihazı



Signal 1: FID1 A, Front Signal

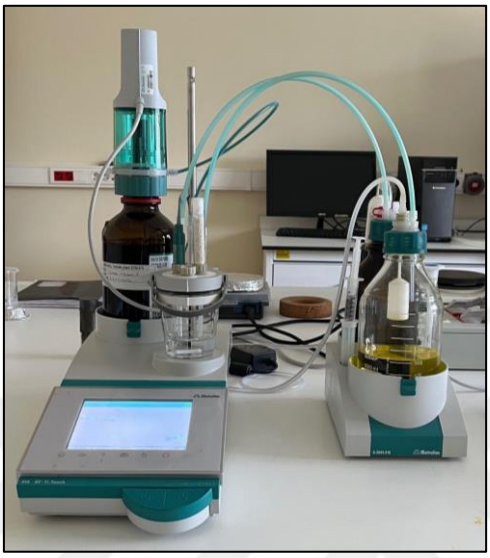
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	19.577	BB	0.1209	75.10764	7.43099	0.14386
2	20.609	BB	0.1885	5.21322e4	3427.31982	99.85614

Şekil 2.5. DOA hammaddesinin GC-FID kromatogramı

GC-FID kromatogramından elde edilen pikler değerlendirildiğinde, alıkonma zamanı 20,609'uncu dakikada belirlenen pikin DOA'ya ait olduğu belirlenmiş ve ürünün saflık oranı ağırlıkça %99,86 olarak tespit edilmiştir.

2.3.1.3. Nem miktarının belirlenmesi analizi

DOA hammaddesinin Nem miktarının belirlenmesi analizi, ASTM E203 [17]metoduna uygun olarak, Metrohm marka, 915 KF Ti-Touch model cihazı kullanılarak yapılmıştır. Tez kapsamında kullanılan Karl Fisher nem tayin cihazı görseli Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. 915 KF ti-touch nem tayin cihazı

Tez kapsamında kullanılan DOA'nın nem ölçüm sonucu Tablo 2.2'de verilmiştir.

2.3.1.4. Yoğunluk değerinin belirlenmesi

DOA hammaddesinin yoğunluk değerinin belirlenmesi, Anton Paar marka DMA 4500 M model cihazı (Şekil 2.7) ile ASTM D 4052 [18] standardına göre yapılmıştır.



Şekil 2.7. Anton paar marka DMA 4500 M model yoğunluk ölçüm cihazı

Tez kapsamında kullanılan DOA'nın yoğunluk ölçüm sonucu Tablo 2.2' de verilmiştir.

2.3.1.5. Kırılma indisi ölçümü

DOA hammaddesinin kırılma indisi ölçümü, Kruss marka cihaz (Şekil 2.8) ile ASTM D 1747 [19] standardına göre yapılmıştır.



Şekil 2.8. Kruss marka kırılma indisi cihazı

Tez kapsamında kullanılan DOA' nın kırılma indisi ölçüm sonucu Tablo 2.2'de verilmiştir.

2.3.1.6. Viskozite değerinin belirlenmesi

DOA hammaddesinin viskozite değerinin belirlenmesi, Brookfield markasının DV3T model cihazı (Şekil 2.9) ile ASTM D445 [20] standardına göre yapılmıştır.

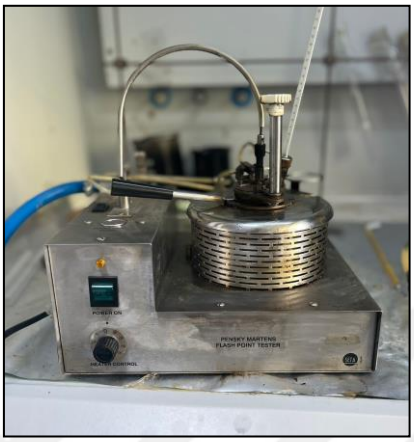


Şekil 2.9. Brookfield marka DV3T model vizkozimetre cihazı

Tez kapsamında kullanılan DOA' nın viskozite ölçüm sonucu Tablo 2.2'de verilmiştir.

2.3.1.7. Parlama noktasının belirlenmesi

DOA hammaddesinin parlama noktasının belirlenmesi, Herzog Marka HFP 360 model Pensky Martens Flash Point Test cihazı (Şekil 2.10) ile ASTM D 93 [21] standardına göre yapılmıştır.

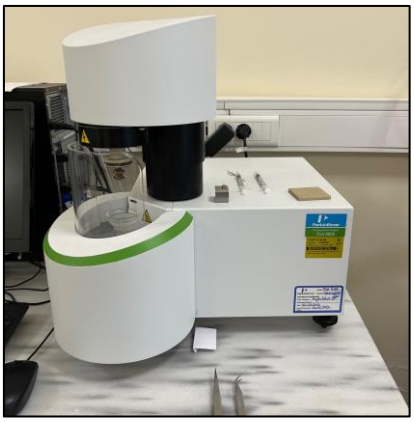


Şekil 2.10. Herzog marka HFP model pensky mertens flash point test cihazı

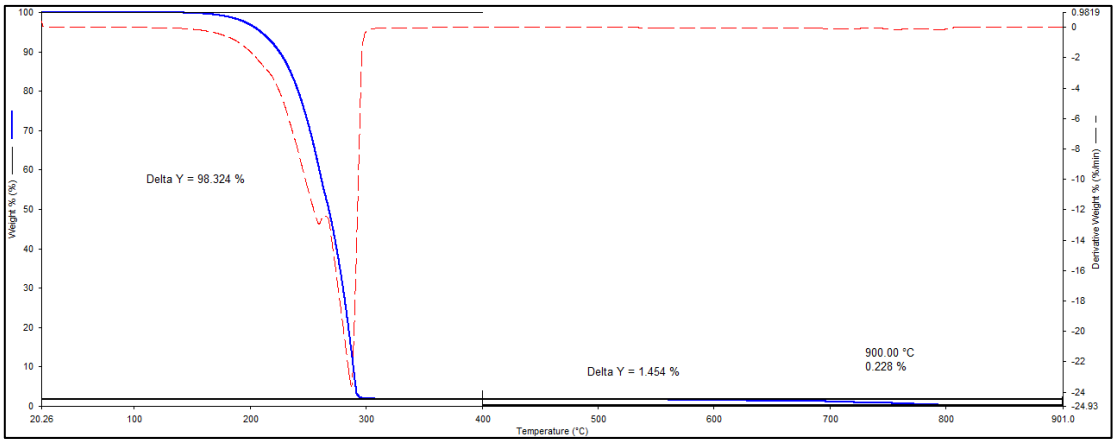
Tez kapsamında kullanılan DOA' nın parlama noktası ölçüm sonucu Tablo 2.2'de verilmiştir.

2.3.1.8. Termal gravimetrik analiz

DOA hammaddesinin TGA ölçümü, Perkin Elmer marka TGA 8000 model cihaz (Şekil 2.11) ile azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında ölçülmüştür. Elde edilen TGA termogramı Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.11. Perkin elmer marka TGA 8000 model TGA cihazı



Şekil 2.12. DOA hammaddesine ait TGA termogramı

1 mg tartılan ve kaynama noktası 214°C olan DOA hammaddesinin TGA termogramından, yaklaşık olarak 190-300°C sıcaklık aralığında, ağırlığının %98,32'ünü kaybettiği gözlemlenmiştir. Elde edilen termogramda 400-800°C arasında belirlenen ağırlıkça %1,68 oranında kalıntının, ürün kompozisyonundaki inorganik esaslı safsızlıklardan kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

Yapılan tüm karakterizasyon çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar Tablo 2.2'de paylaşılmıştır.

Tablo 2.2. DOA karakterizasyon çalışması test sonuçları

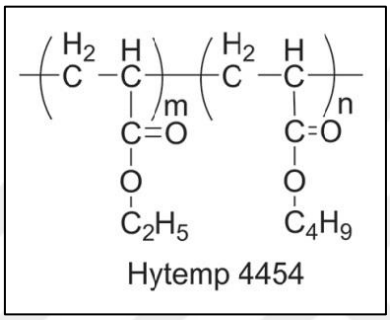
Teknik Özellikler	Ölçüm Sonuçları	Analiz Metodu
Saflık Değeri (%ağırlık)	≥98	GC
Görünüş	Renksiz Sıvı	ASTM D 4176 [22]
Nem Miktarı (%ağırlık)	<1	ASTM E203 [17]
Yoğunluk (g/cm^3, 20°C)	0,92525	ASTM D 4052 [18]
Kırılma İndisi (20°C)	1,447	ASTM D 1747 [19]
Parlama Noktası (°C)	190	ASTM D 93 [21]
Viskozite (cp, 20°C)	14	Brookfield Viskozimetresi (ASTM D445) [20]

Tablo 2.2'de verilen tüm sonuçlar, DOA hammaddesinin tedarik edildiği firma tarafından sağlanan analiz sertifikası ile karşılaştırılmış ve sonuçlar uygun bulunmuştur.

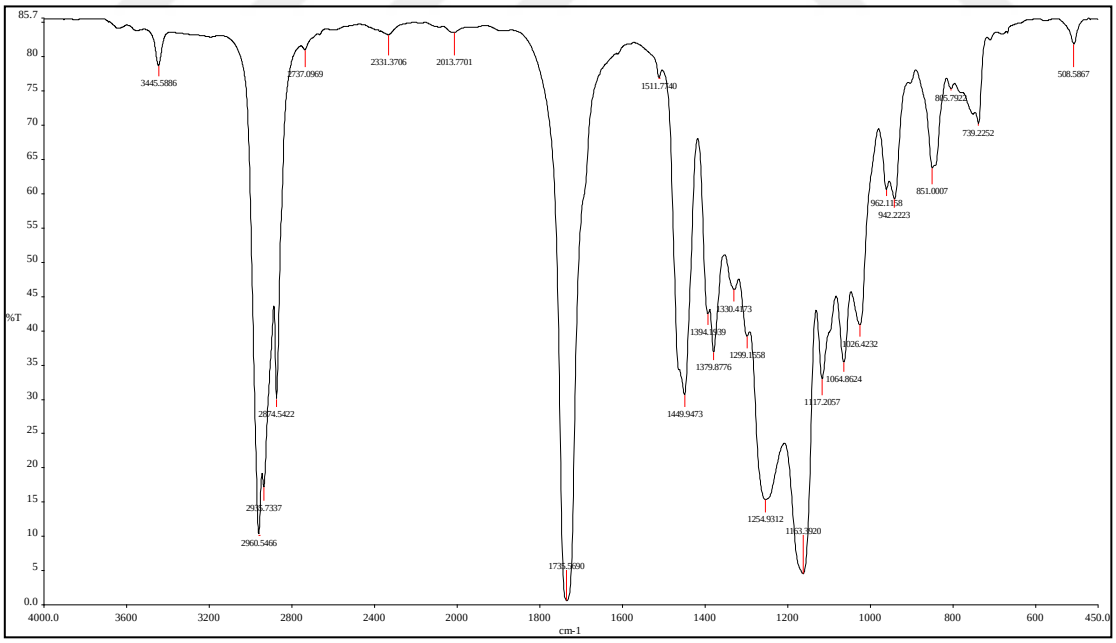
2.3.2. HyTemp 4454 hammaddesinin karakterizasyon çalışmaları

2.3.2.1. HyTemp 4454 hammaddesinin FT-IR analizi

Hytemp 4454 kodlu polimerik hammaddenin FT-IR spektrofotometrik analizleri, Perkin Elmer marka, FT-IR Spectrometer Frontier model cihazı (Şekil 2.2) ile yapılmıştır. Hytemp 4454 hammaddesi kloroform yardımıyla tamamen çözülmüş, elde edilen çözelti, KBr diskin üzerine ince bir film şeklinde sürülmüştür. KBr disk, kurutucu yardımıyla tamamen kurutulup cihaza yerleştirilmiş ve elde edilen spektrum kaydedilmiştir. HyTemp 4454 hammaddesinin FT-IR spektrumu Şekil 2.14'de verilmiştir.



Şekil 2.13. HyTemp 4454 hammaddesinin molekül yapısı



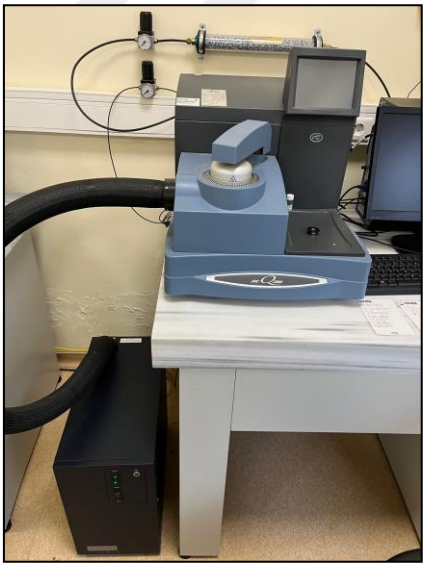
Şekil 2.14. HyTemp 4454 hammaddesinin FT-IR spektrumu

Şekil 2.14'deki HyTemp 4454 hammaddesinin spektrumunda görülebileceği gibi 1735 cm^{-1}'de görünen şiddetli pik, HyTemp 4454 hammaddesinin yapısında bulunan C=O

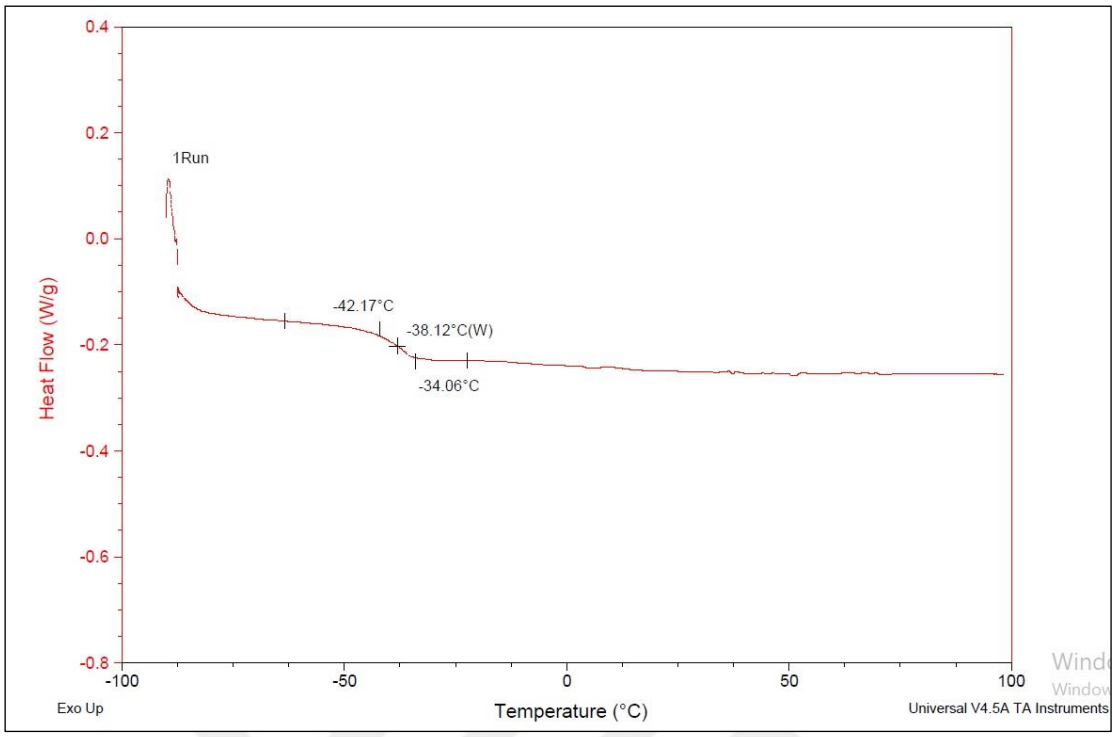
bağlarının hareketlerini göstermektedir. 2935 ve 2960 cm^{-1}'de görünen pik ise, C-H bağlarının gerilme titreşimi hareketlerini göstermektedir. 1379 cm^{-1}'de görünen pik ise metil gurubunun deformasyon titreşimine aittir. 1300~900 cm^{-1} aralığında ise, ester grubundaki C-O-C bağının gerilme titreşimi göstermektedir. HyTemp 4454 hammaddesinin FT-IR spektrumu detaylı incelendiğinde, DOA hammaddesinin molekül yapıları ile benzer olduğu ve bu sebeple FT-IR spektrumlarının da benzer olduğu anlaşılmıştır.

2.3.2.2. HyTemp 4454 hammaddesinin camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi

HyTemp 4454 hammaddesinin Camsı Geçiş Sıcaklığı ölçümü, TA Instruments marka DSC Q2000 model cihazı (Şekil 2.15) kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan ölçüm yönteminde, -90°C / +100°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında, azot atmosferinde (akış hızı 50 mL/dk) ölçüm yapılmış, elde edilen DSC Termogramı kaydedilmiştir. Ölçüm sonucu elde edilen DSC Termogramı değerlendirildiğinde, HyTemp 4454 hammaddesinin Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg) değerinin -38,12°C olduğu belirlenmiştir. HyTemp 4454 hammaddesinin DSC termogramı Şekil 2.16'da verilmiştir.



Şekil 2.15. TA ınstrumets marka DSC Q2000 model cihazı



Şekil 2.16. HyTemp 4454 hammaddesinin DSC termogramı

Şekil 2.16'da HyTemp hammaddesinin DSC diyagramına bakıldığında, HyTemp 4454 hammaddesinin camsı geçiş sıcaklığının -38,12°C olduğu görülmektedir.

2.3.2.3. HyTemp 4454 hammaddesinin molekül ağırlığının belirlenmesi

HyTemp 4454 hammaddesinin molekül ağırlığının belirlenmesi ölçümü, Tosoh Ecosec marka HLC 8320 GPC Series model cihazı (Şekil 2.17) ile yapılmıştır. Kullanılan analiz yönteminin detayları şu şekildedir;

Mobil Faz: THF (Akış belirteci (flow marker) olarak 250 ppm Bütillenmiş hidroksi toluen (BHT) içermektedir),

Akış Hızı: 0,5 mL/dk,

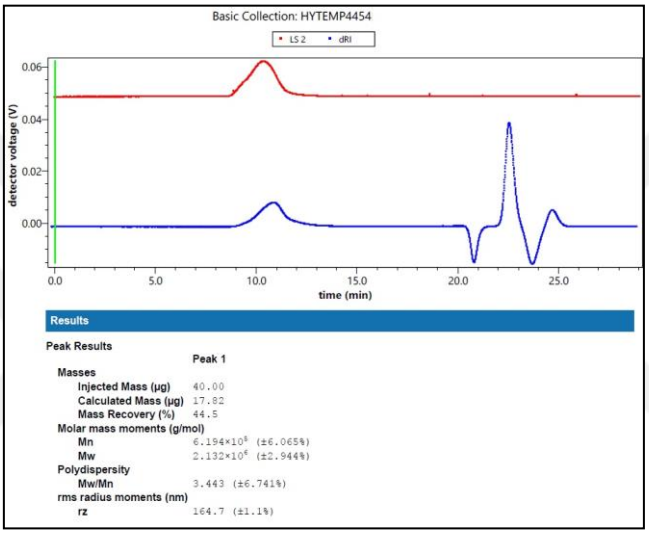
Detektör: Refraktif Indeks,

Kolon: TSKGel Super HM-M (6,0 mm I.D. x 15 cm. 3µm).

Kalibrasyon: Lineer polistiren standartları, kalibrasyon aralığı; Mw=370-427000 g/mol



Şekil 2.17. Tosoh ecosec marka HLC 8320 GPC series model cihazı

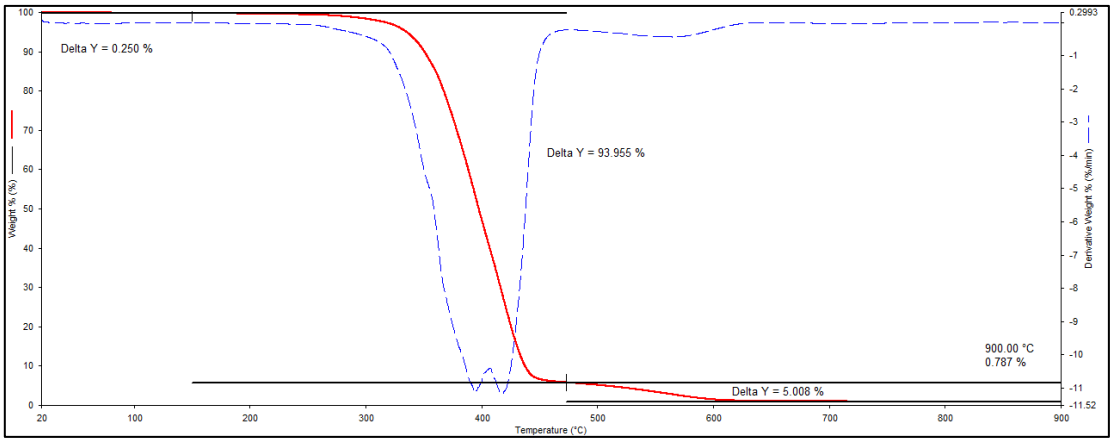


Şekil 2.18. HyTemp 4454 hammaddesinin GPC kromatogramı

HyTemp 4454 hammaddesinin yukarıda anlatılan metot kullanılarak yapılan GPC analizi ölçümleri sonucunda, HyTemp 4454 hammaddesinin Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (Mw) değeri 2,132x10^6 olarak belirlenmiştir.

2.3.2.4. HyTemp 4454 hammaddesinin termal gravimetrik analizi (TGA)

HyTemp 4454 hammaddesinin termal gravimetrik analizi, Perkin Elmer marka TGA 8000 model cihaz (Şekil 2.11) kullanılarak, azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında ölçülmüş, elde edilen termogram kaydedilmiştir. Şekil 2.19'da HyTemp 4454 hammaddesinin TGA Termogramı gösterilmektedir.



Şekil 2.19. HyTemp 4454 hammaddesinin TGA termogramı

1 mg tartılan HyTemp 4454 hammaddesinin TGA termogramından, yaklaşık olarak 280-480°C sıcaklık arasında ağırlığının %93,955'ini kaybettiği gözlemlenmiştir. Elde edilen termogramda, 480-700°C sıcaklık aralığında belirlenen ağırlıkça %5,795 oranındaki kaybın, yanma kalıntısından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

2.3.3. HMX class 1 ve class 5 hammaddelerinin karakterizasyon çalışmaları

2.3.3.1. HMX class 1 ve class 5 hammaddelerinin saflık değerlerinin belirlenmesi analizi

HMX Class 1 ve Class 5 hammaddesinin saflık değerlerinin belirlenmesi analizi, Agilent Technologies markasının 1260 Infinity model HPLC cihazı (Şekil 2.20) kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan analiz yöntemi ve kromatografik koşullar aşağıdaki gibidir;

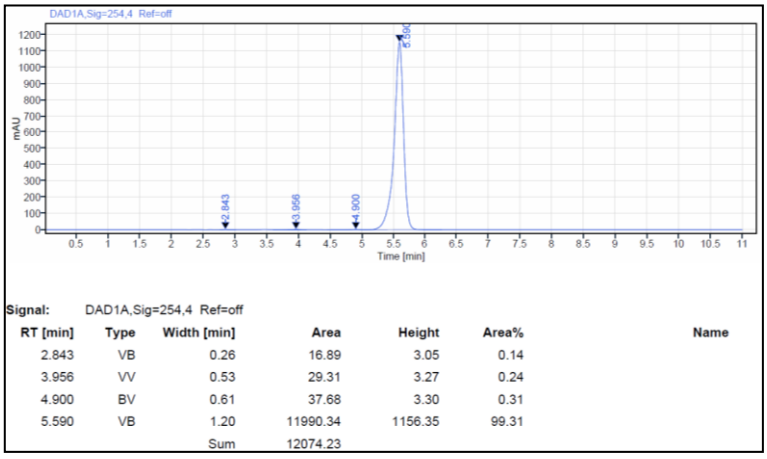
- Dedektör: DAD,
- Kolon: Zorbax SB-C18 (4,6 mm x 250 mm, 5 µm),
- Mobil faz: hacimce %60 Ultra Saf Su, %35 Metanol, %5 Asetonitril karışımı,
- Numune çözeltisinin hazırlanışı: Yaklaşık 1 gram HMX tartılıp, ex-proof özellikteki bir vakum etüvünde 100±5°C sıcaklıkta en az bir saat kurutulur. Kuruyan HMX'ten 100 mg numune tartım kağıdına tartılır. 100 ml'lik balon jojenin ağzına cam huni yerleştirildikten sonra tartım kağıdı üzerindeki numune huninin içine aktarılır. Huni üzerine pastör pipet yardımıyla yaklaşık 2-3 mL asetonitril damlatılıp, akabinde balon joje 100 mL'ye tamamlanır. Bu esnada tartım kağıdında HMX kalmadığından emin

olunmalıdır. Numune ve asetonitiril içeren balon joje, ultrasonik banyoda yaklaşık 3-5 dakika tutulur ve HMX numunesinin çözünmesi sağlanır. Çözeltiden HPLC vialine 1.5 mL numune alınır.

- Akış hızı: 1,0 mL/dk,
- Dalga boyu: 250 nm,
- Enjeksiyon hacmi: 10 µL,
- Kolon fırını sıcaklığı: 25 °C,
- Analiz süresi: 11dk,
- Alıkonma zamanı: yaklaşık 5,5-6,0 dk aralığındadır.



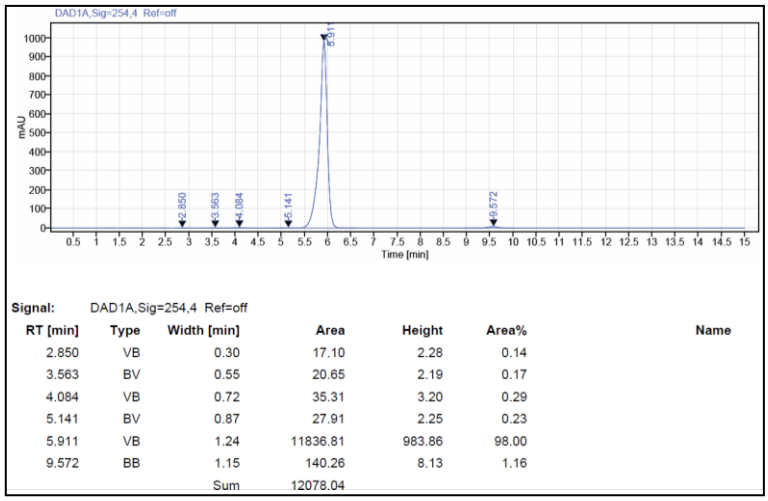
Şekil 2.20. Agilent technologies marka1260 infinity model HPLC cihazı



Signal: DAD1A,Sig=254,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
2.843	VB	0.26	16.89	3.05	0.14	
3.956	VV	0.53	29.31	3.27	0.24	
4.900	BV	0.61	37.68	3.30	0.31	
5.590	VB	1.20	11990.34	1156.35	99.31	
		Sum	12074.23			

Şekil 2.21. HMX class 1 HPLC kromatogramı



Signal: DAD1A,Sig=254,4 Ref=off

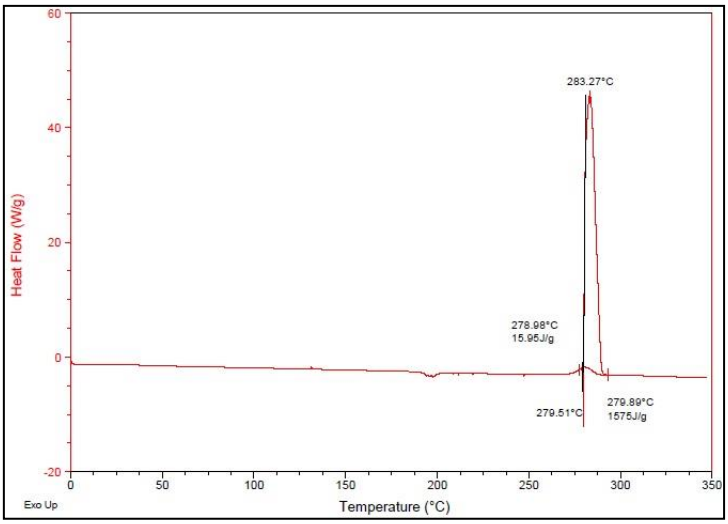
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
2.850	VB	0.30	17.10	2.28	0.14	
3.563	BV	0.55	20.65	2.19	0.17	
4.084	VB	0.72	35.31	3.20	0.29	
5.141	BV	0.87	27.91	2.25	0.23	
5.911	VB	1.24	11836.81	983.86	98.00	
9.572	BB	1.15	140.26	8.13	1.16	
		Sum	12078.04			

Şekil 2.22. HMX class 5 HPLC kromatogramı

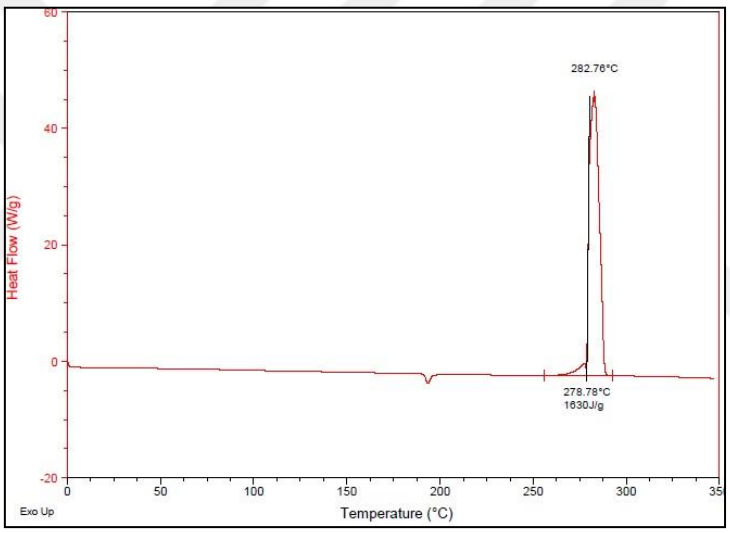
Şekil 2.21'deki HPLC kromatogramına bakıldığında, HMX Class 1'in alıkonma zamanının 5,59'uncu dakika ve saflığının ağırlıkça %99,31 olduğu ve Şekil 2.22'deki HPLC kromatogramına bakıldığında, HMX Class 5'in alıkonma zamanının 5,91'inci dakika ve saflığının ağırlıkça %98,00 olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 2.22'deki 9,57'inci dakikada görünen %1,16'lık safsızlığın yapılan araştırmalar sonucunda RDX'e ait olduğu tespit edilmiştir. HPLC analizi sonucunda elde edilen saflık değerlerinin HMX karakterizasyon gereksinimlerinin tanımlandığı MIL-DTL-45444C [23] dokümanında belirtilen sınır değerlere uygun olduğu belirlenmiştir.

2.3.3.2. HMX class 1 ve class 5 hammaddelerinin erime noktası ve termal bozunma sıcaklığı değerlerinin belirlenmesi

HMX Class 1 ve Class 5 hammaddelerinin Erime noktası ve Termal Bozunma Sıcaklığı Değerlerinin Belirlenmesi ölçümleri, TA Instrumets marka DSC Q2000 model cihaz (Şekil 2.15) kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan ölçüm yöntemi, azot atmosferinde, -90°C / +100°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiş ve elde edilen DSC Termogramı kaydedilmiştir. HMX Class 1 ve Class 5 hammaddelerinin DSC Termogramları sırasıyla Şekil 2.23 ve Şekil 2.24'te verilmiştir.



Şekil 2.23. HMX class 1 DSC termogramı



Şekil 2.24. HMX class 5 DSC termogramı

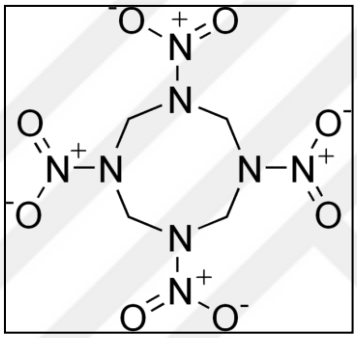
HMX Class 1 ve Class 5 Hammaddelerinin Erime noktası ve Termal Bozunma Sıcaklığı değerlerinin belirlenmesi ölçümleri, STANAG 4515 [24] dokümanına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 2.23 ve Şekil 2.24'deki DSC Termogramlarından, HMX Class 1 ürününün erime noktası değerinin 279,51°C, Termal Bozunma Sıcaklığı değerlerinin HMX Class 1 için 283,27°C ve HMX Class 5 için Termal Bozunma Sıcaklığı değerlerinin 282,76°C olduğu belirlenmiştir. HMX Class 5 ürününün erime noktası değeri, ürünün tanecik boyutunun 45 mikron altı olduğu için tespit edilememiştir. Gerçekleştirilen Termal analiz sonucunda elde edilen erime noktası/Termal Bozunma Sıcaklığı değerlerinin HMX karakterizasyon

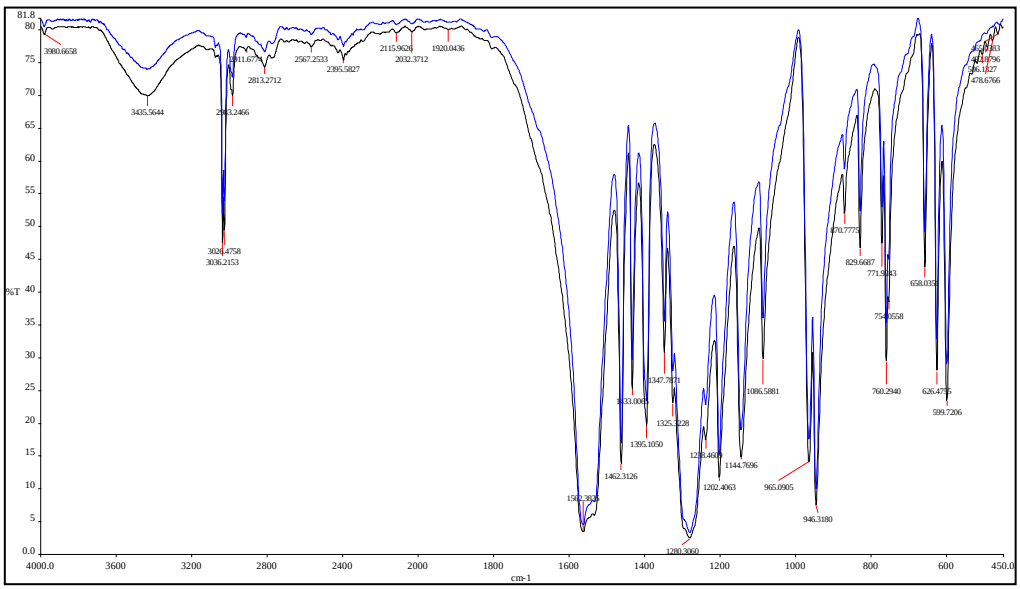
gereksinimlerinin tanımlandığı MIL-DTL-45444C [23] dokümanında belirtilen sınır değerlere uygun olduğu belirlenmiştir.

2.3.3.3. FT-IR spektrofotometrik analiz

HMX hammaddesinin FT-IR Spektrofotometrik analizi Perkin Elmer Marka FT-IR Spectrometer Frontier Model FTIR Spektrofotometresi Cihazı (Şekil 2.2) kullanılarak yapılmıştır. HMX Class 1 ve HMX Class 5 arasında yalnızca tanecik boyut farkı olduğundan HMX'in FT-IR spektrumu her iki sınıfta da aynıdır. Şekil 2.26'da görülen spektrumda mavi renk ile tanımlı bantlar HMX Class 1'e siyah renk ile tanımlı bantlar ise HMX Class 5' aittir.



Şekil 2.25. HMX hammaddesinin molekül yapısı

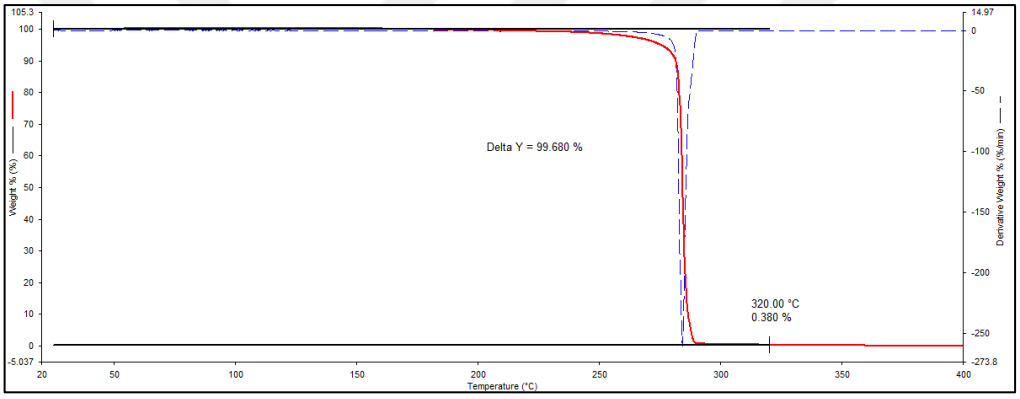


Şekil 2.26. HMX FT-IR spektrumu

Şekil 2.26'daki FTIR spektrumunda, 760,28cm^{-1}'de halka deformasyonu, 946,23 cm^{-1}'de halka germe hareketi, 1144,70 cm^{-1}'de C-N germe hareketi, 1202,36 cm^{-1}'de N-N germe hareketi, 1281,85 cm^{-1}'de NO_2 simetrik esneme hareketi, 1462,27 cm^{-1}'de C-H deformasyonu, 1561,95 cm^{-1}'de NO_2 asimetrik esneme hareketi, 3036,17 cm^{-1}'de C-H esneme hareketi görülmektedir.

2.3.3.4. HMX class 1 ve class 5 hammaddelerinin TGA analizi

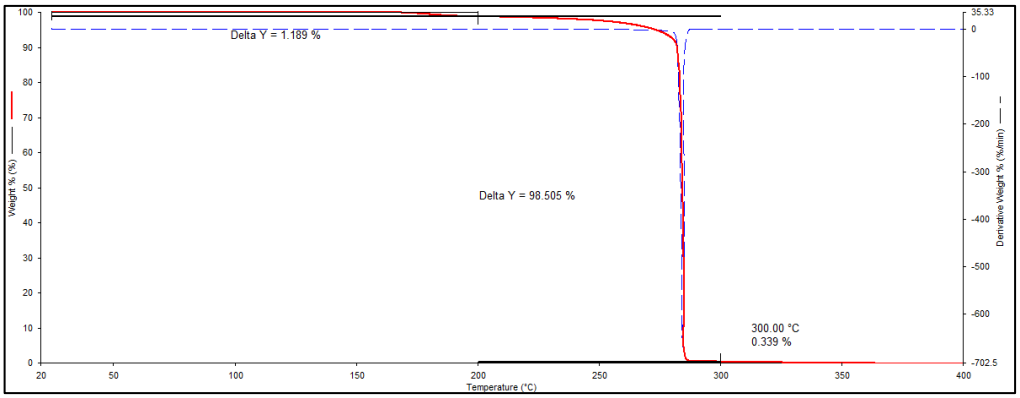
HMX Class 1 ve Class 5 hammaddelerinin Termal Gravimetrik analizi, Perkin Elmer marka TGA 8000 model cihaz (Şekil 2.11) ile azot atmosferinde, 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiş ve elde edilen TGA Termogramı kaydedilmiştir. Şekil 2.27 ve Şekil 2.28'de HMX hammaddelerinin TGA Termogramları gösterilmektedir.



Şekil 2.27. HMX class 1 hammaddesinin TGA termogramı

HMX Class 1 ve Class 5 Hammaddelerinin TGA ölçümleri, STANAG 4515 [24] dokümanına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

1 mg tartılan HMX Class 1 hammaddesinin TGA termogramından (Şekil 2.27), 250-300°C sıcaklık aralığında ağırlığının %99,680'ini kaybettiği gözlemlenmiştir. Termogramda, 300-400°C sıcaklık aralığında gözlemlenen %0,38 oranında ağırlık kaybının, yanma kalıntısından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 2.28. HMX class 5 hammaddesinin TGA termogramı

Benzer şekilde, 1 mg tartılan HMX Class 5 hammaddesinin TGA termogramından (Şekil 2.28), 100-200°C arasında gözlemlenen %1,189 oranındaki ağırlık kaybının, numune kompozisyonundaki nem varlığından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Termogramından, söz konusu ürünün 200-300°C sıcaklık aralığında ağırlıkça %98,505 oranında ağırlık kaybettiği görülmüştür. Termogramda, 300-400°C sıcaklık aralığında gözlemlenen %0,34 oranında ağırlık kaybının, yanma kalıntısından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

2.3.3.5. HMX class 1 hammaddesinin darbe hassasiyeti testi

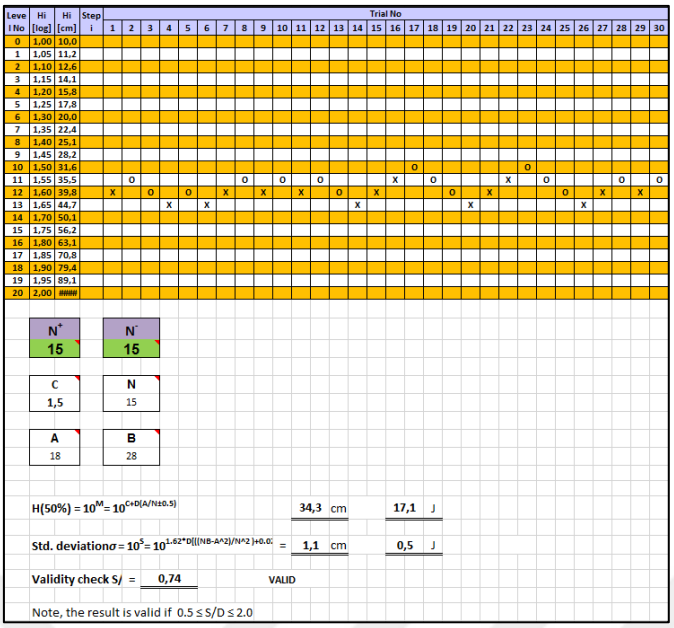
Darbe hassasiyeti (impact sensitivity) testi, numunelerin belirli bir yükseklikten, belirli kg ağırlığındaki bir yükün serbest bırakılıp, kılavuz halka içerisinde sıkıştırılmış numunenin üzerine düştüğünde verdiği reaksiyonu ölçmeye yarayan bir testtir. Bu testte, BAM Fall Hammer BFH-12 Darbe Hassasiyeti ölçüm cihazı, (Şekil 2.29) kılavuz halkası ve çelik silindir kullanılır. Çelik silindirlerden biri kılavuz halkasının içine yerleştirilir. Numune ekleme işlemi ölçüm kaşığı ile 10 mm^3 numune alınarak kılavuz halkasına itilmiş çelik silindir üzerine yerleştirilir. Numunenin çelik silindirin merkezinde toplanacak şekilde yerleştirilmiş olmasına dikkat edilir. Numune yerleştirildikten sonra ikinci silindir numuneyle temas edecek şekilde dikkatlice numunenin üzerine kapatılır. Beklenen ortalama seviyeye yakın bir noktadan başlayarak ve eşit aralıklı logaritmik skalada “Bruceton” yöntemi ile yaklaşık 6 kez ön deneme yapılır. 70 cm’den başlanarak yükseklik ayarlanır. Yükseklik kırmızı işaret ile belirlenir. Bu ön denemelerin sonuçları belirli bir değer saptanmasını sağlar. Bu seviye %50 noktasının belirlenmesi için başlangıç noktası olarak alınır. Eğer ön denemelerden alınan sonuçlar artma veya azalma

eğilimindeler ise yeni bir başlangıç seviyesi seçilir ve ön deneme testleri tekrarlanır. Numune yerleştirildikten sonra silindirler orta örs ile birlikte ana örs üzerine konulur. Düşme ağırlığı serbest bırakma mekanizmasına bağlanır ve istenilen yüksekliğe ayarlanır. Cihaz üzerinde ki koruyucu siper kapatılır ve ağırlık bırakılır. Test sonuçları pozitif tepkimeler için "x", negatif tepkimeler için "o" olarak kaydedilir. Sonuçlar, tepkime yok, bozunma ve patlama şeklinde değerlendirilir. Alev, koku veya üst silindir ayrıldığında görülen is bozunma olduğunu gösterir. Bu üç olası seçenekten bozunma ve patlama pozitif tepkime olarak değerlendirilir. Yapılan ön denemelerde belirlenen başlangıç noktasından başlayarak "Bruceton" yöntemi ile en az 30 deneme yapılır ve pozitif tepkime verme olasılığı %50 olan düşme yüksekliği belirlenir. Bir önceki denemede sonucun negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak düşme ağırlığı bir sonraki denemede bir seviye yükseltilir veya alçaltılır. Elde edilen test sonuçlarına göre pozitif tepkime verme olasılığı %50 olan düşme yüksekliği (H50) ve standart sapma Bruceton yöntemi ile hesaplanır.

HMX Class 1 ürününün darbe hassasiyeti ölçümleri, STANAG 4489 [14] dokümanına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.29. BAM fall hammer BFH-12 darbe hassasiyeti ölçüm cihazı



Şekil 2.30. Darbe hassasiyeti (impact sensitivity) testi sonucu

Şekil 2.30'da; hesaplama yöntemi, sonuçların işlenmiş şekli ve HMX Class 1 hammaddesinin darbe hassasiyeti ölçüm sonucu gösterilmiştir. Şekil 2.30'da darbe testinin sonucu 17,1 J olarak hesaplanmıştır.

2.3.3.6. HMX class 1 hammaddesinin sürtünme hassasiyeti testi

Bu test yöntemi ile, tez kapsamında kullanılan HMX Class 1 numunesinin sürtünme hassasiyeti değeri, BAM Friction Apparatus FSKM-10 sürtünme hassasiyeti ölçüm cihazı (Şekil 2.32) kullanılarak belirlenmiştir. Bu test yönteminde porselen silindir ve test plakaları (Şekil 2.33) kullanılmıştır. 10 mm^3'lük iletken ölçüm kaşıklarıyla alınan numune porselen plaka üzerine dikkatlice yerleştirilir. Numuneler haddelenmiş porselen plaka üzerinde hadde yönüne dik olacak şekilde yerleştirilir. Silindirik porselen uç yükleme kolu aracılığıyla numune üzerine indirilir. Numune üzerinde istenen yükü sağlamak için Şekil 2.31'daki veriler kullanılarak bir ağırlık seçilir ve yükleme kolu üzerindeki uygun pozisyona yerleştirilir. İlk defa çalışılacak numunelerde en yüksek ağırlık kullanılır. Ağırlığın kütlesi ve yükleme kolu üzerindeki pozisyonu uç üzerindeki yükü, yani porselen plaka ile uç arasındaki normal kuvveti belirler. Başlama butonuna basılarak plakanın hareketi başlatılır ve herhangi bir tepkimenin olup olmadığı gözlenir. Numunenin tepkime vermesi genellikle parlama, koku veya ses ile belirlenir. Ağırlık kol üzerinden alınır ve kol numune üzerinden kaldırılır. Testin sonucu çeşitli tepkime

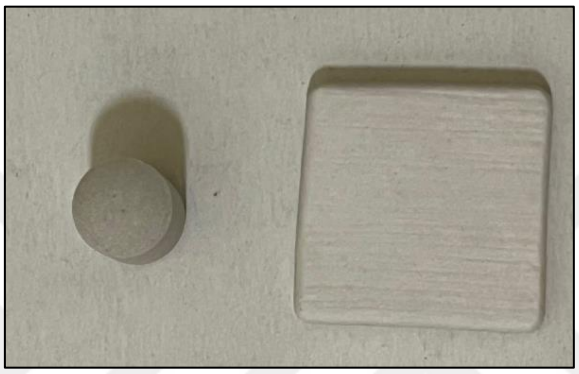
dereceleri ile belirlenir. Tepkimeler “tepkime yok”, “bozunma”, “ateşleme”, “çatırdama” ve “patlama” olarak birbirinden ayrılır. Malzemenin bağıl sürtünme hassasiyet derecesi Bruceton yöntemi ile gösterilir. Bruceton yönteminde; ateşleme (sürtünme yüzeylerinde geniş leke ile birlikte parlama ve koku), çatırdama (ateşlemede olduğu gibi ancak çatırdama sesi ile birlikte) veya patlama pozitif tepkime olduğunu gösterirken, bozunma (porselen plaka üzerinde hafif leke) ve tepkimeye dair hiçbir kanıtın olmaması tepkime olmadığını gösterir. Gözlemler test raporuna pozitif tepkimeler için “x”, negatif tepkimeler için “o” olarak kaydedilir. BAM 1/6 metoduna göre uygulanabilecek en yüksek yükten (360 N) başlanarak, 6 tekrardan en az 1’inde pozitif tepkime görülen en düşük yük değeri, Bruceton aşağı-yukarı metodunda başlangıç seviyesi olarak belirlenir. BAM 1/6 metodunda tespit edilen yüke en yakın yük değeri, STANAG 4487 [15] Tablo A-1’de (Şekil 2.31) verilen sütun aralığı içerisinde orta değer olacak şekilde Bruceton metodunun başlangıç değeri olarak alınır. Belirlenen başlangıç yük değerine göre test gerçekleştirilir ve ilgili sütundaki yük ağırlıkları dikkate alınarak negatif tepkime gözlendiği durumda yük değeri arttırılarak, pozitif tepkime gözlendiği durumda ise yük değeri azaltılarak 30 adet test gerçekleştirilir. Test kaleminin sürtünme hassasiyeti değeri, ilgili standartta belirtilen yöntem ve Excel hesaplama dosyası ile hesaplanan %50 pozitif tepkime veren yükün Newton (N) biriminde elde edilmesi ile bulunarak test sonucu olarak kayıt altına alınır.

Aralık 1		Aralık 2		Aralık 4		Aralık 6		Aralık 8		Aralık 12		Aralık 16		Aralık 24		Aralık 36	
Ağırlık/ Poz.	Kuvvet	Ağırlık/ Poz.	Kuvvet	Ağırlık/ Poz.	Kuvvet	Ağırlık/ Poz.	Kuvvet	Ağırlık/ Poz.	Kuvvet	Ağırlık/ Poz.	Kuvvet	Ağırlık/ Poz.	Kuvvet	Ağırlık/ Poz.	Kuvvet	Ağırlık/ Poz.	Kuvvet
1-1	5	1-2	6	1-4	8	1-2	6	1-4	8	2-2	12	2-4	16	3-2	24	4-2	36
1-2	6	1-4	8	2-2	12	2-2	12	2-4	16	3-2	24	3-4	32	4-4	48	6-2	72
1-3	7	2-1	10	2-4	16	2-5	18	3-2	24	4-2	36	4-4	48	5-5	72	6-5	108
1-4	8	2-2	12	3-1	20	3-2	24	3-4	32	4-4	48	5-4	64	6-4	96	8-2	144
1-5	9	2-3	14	3-2	24	4-1	30	5-1	40	6-1	60	7-1	80	8-1	120	9-1	180
1-6	10	2-4	16	3-3	28	4-2	36	5-2	48	6-2	72	7-2	96	8-2	144	9-2	216
		2-5	18	3-4	32	4-3	42	5-3	56	6-3	84	7-3	112	8-3	168	9-3	252
		2-6	20	3-5	36	4-4	48	5-4	64	6-4	96	7-4	128	8-4	192	9-4	288
				3-6	40	4-5	54	5-5	72	6-5	108	7-5	144	8-5	216	9-5	324
						4-6	60	5-6	80	6-6	120	7-6	160	8-6	240	9-6	360

Şekil 2.31. STANAG 4487 [15] tablo A-1’de ki kuvvet dağılımı



Şekil 2.32. BAM friction apparatus fskm-10 sürtünme hassasiyeti ölçüm cihazı



Şekil 2.33. Porselen silindir ve porselen plaka

HMX Class 1 ürününün sürtünme hassasiyeti ölçümleri, STANAG 4487 [15] dokümanına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 2.34'te, HMX Class 1 hammaddesinin sürtünme hassasiyeti ölçüm sonucu verilmiştir. Bu verilere göre HMX Class 1 hammaddesinin sürtünme hassasiyeti değeri 160,8 N olarak belirlenmiştir.

Wt/ Pos [cm]	Force [N]	Step No.	Trial No																											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
3-2	24																															
4-4	48																															
5-5	72																															
6-4	96																															
6-6	120	0																	O		O											
7-5	144	1			O		O				O		O					X		X		O		O		O		O		O		
8-3	168	2		x		x		O		X		X		O				X						X		X		X		X		O	
8-4	192	3							X						O		X															X
8-5	216	4														X																
8-6	240																															

N^+	N^-			
15	15			
C	N		D	
120	15		24	
A	B			
33	81			

Mean M (50%) = C+D(A/N±0.5) = 160,8 N

Standard deviation S = 1.62*D[((NB-A^2)/N^2)+0.029] = 22,9 N

Validity check S/D = 0,95 VALID

Note:the result is valid if 0.5 ≤ S/D ≤ 2.0

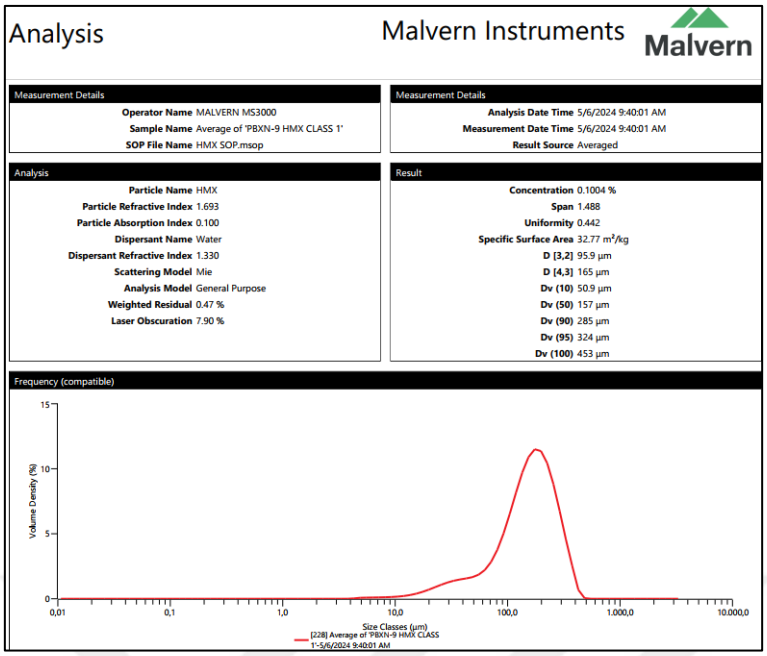
Şekil 2.34. HMX class 1 hammaddesinin sürtünme hassasiyeti test sonucu

2.3.3.7. Tane boyu dağılımının belirlenmesi

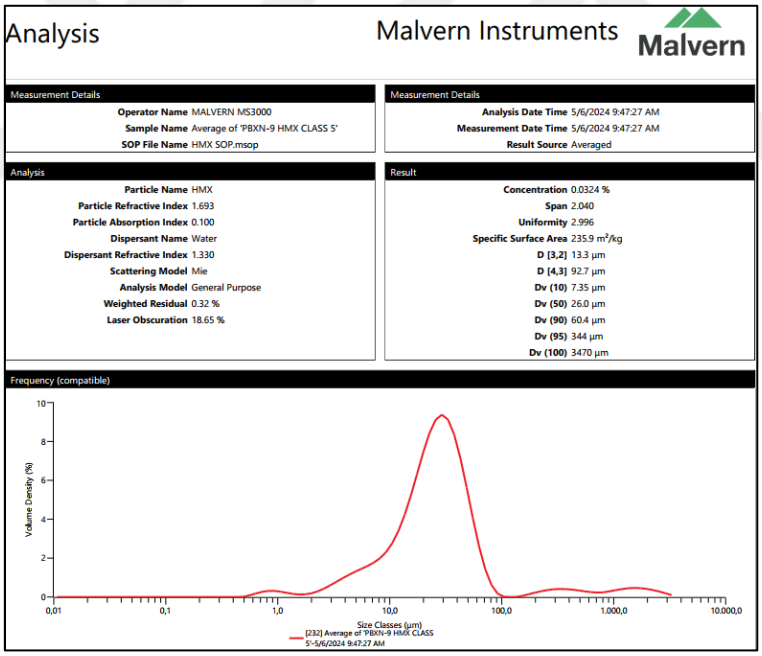
HMX Class 1 ve Class 5 hammaddesinin tanecik boyu dağılım testi, Malvern marka Mastersizer3000 model cihazı (Şekil 2.35) kullanılarak yapılmıştır. 600 mL hacimli cam beher cihazın karıştırıcı bölümüne yerleştirilir. Su içerisine, önceden hazırlanmış Yüzey aktif madde/Destile su çözeltisinden (ağırlıkça %5) 6 damla kadar eklenir. Ekranda numune oranını gösteren yer kontrol edilerek %10 seviyesinin üzerine çıkana kadar HMX numunesi eklenir. İstenilen seviyeye ulaşınca test ölçümü başlatılır. Test tamamlandıktan sonra tanecik boyu dağılım grafiği açılır ve Dv (10), Dv (50) ve Dv (90) ifadelerinin karşısında yazılan µm cinsinden değerler, ölçüm sonuçları olarak kaydedilir. Dv (10), Dv (50) ve Dv (90) ifadesinde belirtilen değerler, numunenin sırasıyla hacimsel %10, %50 ve %90'ı için µm (mikron) cinsinden ölçülen tanecik buyutu dağılım değerini (numunenin %10, 50, 90'ı için ulaşılan maksimum tanecik boyutu dağılım değeri) gösterir. Şekil 2.36 ve Şekil 2.37'de sırasıyla HMX Class 1 ve Class 5'e ait tanecik boyutu dağılımı grafikleri yer almaktadır.



Şekil 2.35. Malvern marka mastersize3000 model tanecik boyutu ölçme cihazı



Şekil 2.36. HMX class 1 hammaddesinin tanecik boyu dağılım grafiği



Şekil 2.37. HMX class 5 hammaddesinin tanecik boyu dağılım grafiği

2.3.3.8. Çözünmeyen partikül sayısının belirlenmesi

Hmx hammaddesinden 17 ± 0,1 gram olacak şekilde numune tartılır. Tartılan numuneler 1000 mL hacimli bir behere aktarılır. Behere 500 mL aseton eklenir. HMX asetonda çözünene kadar ısıtılır. Çözünme işlemi gerçekleştiğinde US 40 numaralı ve US 50

numaralı elekler üst üste eklenerek çözünen HMX/Aseton çözeltisi elekler üzerinden dökülür. Elekler etüvde iyice kurutulduktan sonra elekler üzerinde kalan çözünmeyen parçacıklar sayılır.

Çözünmeyen partikül sayısının belirlenmesi analizinin sonucunda elde edilen değerler HMX karakterizasyon gereksinimlerinin tanımlandığı MIL-DTL-45444C [23] dokümanında belirtilen sınır değerlere uygun olduğu belirlenmiştir.

2.3.3.9. Asetonda çözünmeyen madde miktarının belirlenmesi

HMX hammaddesinin asetonda çözünmeyen madde miktarı ölçümü Manyetik ısıtıcı/karıştırıcı, Sinterli cam kroze (Porozite 3), Vakum filtrasyon sistemi, Analitik terazi, Kurutma etüvü kullanılarak yapılmıştır. Testde kullanılacak Sinterli cam kroze, 105°C sıcaklıkda kurutma etüvünde 2 saat süre ile kurutulur. Kurutulan sinterli cam kroze desikatör içerisine alınır, oda sıcaklığına soğuması beklenir. Sinterli cam kroze, desikatörden çıkartılır, analitik terazi kullanılarak tartılır, boş tartım değeri kaydedilir. Yaklaşık 10 g HMX numunesi 600 mL lik cam beher içerisine tartılır. Tartım değeri kaydedilir. Beher içine 400 mL aseton eklenir. Manyetik ısıtıcı/karıştırıcı kullanılarak, HMX numunesinin aseton içinde karıştırılarak çözünmesi sağlanır. Sinterli cam kroze (Porozite 3), vakum filtrasyon sistemine konur, vakum bağlantısı yapılır ve vakum açılır. Hazırlanan HMX/Aseton çözeltisi sıcak olarak sinterlikrozeye dikkatlice transfer edilerek filtre edilir. Filtrasyon tamamlandıktan sonra, sinterlikroze içindeki kalıntı aseton ile yıkanır. Tekrar filtre edilir. Sinterli cam kroze, 105°C sıcaklıkda kurutma etüvünde 1 saat süre ile kurutulur. Kurutulan sinterli cam kroze desikatör içerisine alınır, oda sıcaklığına soğuması beklenir. Sinterli cam kroze, desikatörden çıkartılır, analitik terazi kullanılarak tartılır, boş tartım değeri kaydedilir (Tartım değeri-1). Sinterli cam kroze tekrar 105°C sıcaklıkda kurutma etüvünde ilave olarak 1 saat süre ile kurutulur. Kurutulan sinterli cam kroze desikatör içerisine alınır, oda sıcaklığına soğuması beklenir. Sinterli cam kroze, desikatörden çıkartılır, analitik terazi kullanılarak tartılır, boş tartım değeri kaydedilir (Tartım değeri-2). Sinterli kroze inroganik çözünmeyen madde miktarının belirlenmesi için ayrılır. Sinterli krozenin “Tartım değeri-1” ile “Tartım değeri-2” arasındaki fark ± 1’ den az ise, sabit tartım değerine ulaşıldığı kabul edilir. Numunenin DMSO’da çözünmeyen madde miktarı Denklem (2.1) kullanılarak hesaplanır.

DMSO'da çözünmeyen madde miktarı (% ağırlık) $= \frac{W_2 - W_1}{W} x100$ (2.1)

W_1: Sinterlikrozenin boş ağırlığı (g)

W_2: Test sonunda sinterli kroze ağırlığı (g)

W: Numune ağırlığı (g)

Asetonda çözünmeyen madde miktarının belirlenmesi analizi sonucunda elde edilen değerin HMX karakterizasyon gereksinimlerinin tanımlandığı MIL-DTL-45444C [23] dokümanında belirtilen sınır değerlere uygun olduğu belirlenmiştir.

2.3.3.10. İnorganik çözünmeyen madde miktarının belirlenmesi

HMX hammaddesinin inorganik çözünmeyen madde miktarının belirlenmesi için bölüm 2.3.3.9. Asetonda çözünmeyen madde miktarının belirlenmesi analizi başlığı altında yapılan işlemler sırasında ayrılan sinterli kroze kullanılmıştır. Sinterli kroze 700 ± 10 °C'de 30 dakika boyunca bir kül fırınında kurutulur. Kurutulan numune desikatöre alınır ve soğuması beklenir. Sopuduktan sonra hassas terazi ile tartılır ve tartım değeri kaydedilir. Numunenin inorganik çözünmeyen madde miktarı Denklem (2.2) kullanılarak hesaplanır.

İnorganik çözünmeyen madde miktarı (% ağırlık) $= \frac{W_2 - W_1}{W} x100$ (2.2)

W_1: Sinterli krozenin boş ağırlığı (g)

W_2: Pota ve içindekilerin ateşlemeden sonraki ağırlığı (g)

W: Numune ağırlığı (g)

İnorganik çözünmeyen madde miktarının belirlenmesi analizi sonucunda elde edilen değerin HMX karakterizasyon gereksinimlerinin tanımlandığı MIL-DTL-45444C [23] dokümanında belirtilen sınır değerlere uygun olduğu belirlenmiştir.

2.3.3.11. Asidite değerinin belirlenmesi

HMX hammaddesinin asidite değeri ölçümünde Metrohm marka 876 Dostimat Plus model (Şekil 2.38) otomatik titratör kullanılmıştır. Yaklaşık 10 g HMX hammaddesi 250 mL'lik cam beher içerisine tartılır. Tartım değeri kaydedilir. Beher içine 40 mL DMSO

eklenir. Manyetik ısıtıcı/karıştırıcı kullanılarak, HMX numunesinin oda sıcaklığında DMSO içinde karıştırılarak çözünmesi sağlanır. Hazırlanan HMX/DMSO çözelti içine 120 mL destile su eklenir, karıştırmaya devam edilir. Su ilavesi sonrası çözeltide çökme gözlenir. HMX/DMSO/destile su çözeltisi içine önceden hazırlanmış fenol ftaleinindikatör çözeltisinden 1-3 mL ilave edilir. Elde edilen çözelti, otomatik titratör kullanılarak 0.05 N standardize edilmiş NaOH çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon işlemi sonrası renk değişimi görüldüğünde NaOH çözeltisi eklemesi durdurulur. HMX içermeyen DMSO/destile su karışımı kullanılarak kör deney yapılır. Numunenin asiditesi Denklem (2.3) kullanılarak hesaplanır.



Şekil 2.38. Metrohm marka 876 dostimat plus model otomatik titratör

$$\text{Asidite (\% ağırlık, sülfürik asit cinsinden)} = \frac{4{,}9 \text{ x } (\text{S} - \text{B})}{W} x\text{N} \qquad (2.3)$$

S: Numune titrasyonunda harcanan 0.05N NaOH çözeltisi miktarı (mL)

B: Blank (kör) titrasyonunda harcanan 0.05N NaOH çözeltisi miktarı (mL)

N: Standardize edilmiş NaOH çözeltisinin normalitesi (N)

W: Numune ağırlığı (g)

Asidite değerinin hesaplanması sonucunda elde edilen asidite değerlerinin HMX

karakterizasyon gereksinimlerinin tanımlandığı MIL-DTL-45444C [23] dokümanında belirtilen sınır değerlere uygun olduğu belirlenmiştir.

2.4. Slurry Proses

Plastik bağlı patlayıcılar (PBX'ler), patlayıcı özelliği taşıyan enerjetik kristallerin polimer yapılı bir bağlayıcı ile kaplanmasıyla elde edilmektedirler. Slurry prosesinin uygulanmasında temel amaç, polimerik yapıdaki bağlayıcı ve enerjetik malzeme ile uyumlu kimyasal yapıda plastifiyan karışımından oluşan polimerik matriks ile kristal tanecik yüzeyinin kaplanması sonucunda preslenebilir özellikte patlayıcının hazırlanmasıdır.

Slurry prosesi yaklaşık olarak 45 yıldır enerjetik malzeme duyarsızlaştırma işleminde kullanılmaktadır. Bu proseste, enerjetik malzemenin su içinde dispersiyonu hazırlanır, elde edilen dispersiyona organik bir çözücüde çözünmüş polimerik bağlayıcı(lar), plastifiyan ve diğer katkı maddelerinin karışımından oluşan kaplama çözeltisi eklenir. Karıştırma işlemine, polimerik bağlayıcı karışımı ile enerjetik malzeme/su dispersiyonu birbirleri içinde homojen bir dağılım gösterene kadar devam edilir. Hazırlanan dispersiyondaki çözücü, ısı ve vakum yardımıyla ortamdan destilasyon işlemi ile uzaklaştırılır. Ortamdaki çözücü uzaklaştıkça, enerjetik malzeme kristal tanecik yüzeyi organik çözücü içerisindeki polimerik bağlayıcı karışımı ile kaplanmaya başlar. Vakum destilasyon işlemine, ortamda çözücü kalmayana kadar devam edilir. Ortamdaki çözücü tamamen uzaklaştırıldıktan sonra reaktör içerisindeki kaplanmış malzeme kurutulur [25].

2.5. PBXN-9 Hazırlanması

Tez kapsamında geçekleştirilen PBXN-9 üretim prosesi geliştirme çalışmaları, 2 lt hacimli, çift cidarlı cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktör, 100 mL hacimli cam damlatma hunisi, cam destilasyon yoğuşturucusu, mekanik karıştırıcı ve pT100 sıcaklık probu ile donatılmıştır. Reaktör, üretimde gerçekleştirilecek ısıtma/soğutma işlemleri için Lauda marka RP 290 E Model Sabit Sıcaklık Sirkülatörüne bağlanmış, reaktörde kullanılan pT100 sıcaklık probunun Sabit Sıcaklık Sirkülatörüne bağlantısı yapılmıştır. PBXN-9 üretim prosesi geliştirme çalışmalarında, ürünün granülasyonunu sağlamak için reaktör içine yerleştirilmiş Teflon'dan üretilmiş dalgakıran kullanılmıştır.

Tez konusu ile ilgili yapılan literatür araştırmaları sonucunda, ticari olarak kullanılan PBXN-9 ürünü formülasyonunun, ağırlıkça %92 oranında HMX, %6 oranında DOA ve %2 oranında akrilik elastomer (HyTemp 4454) içerdiği belirlenmiştir. Tez kapsamındaki deneysel çalışmalarda, literatürde belirtilen hammadde oranları kullanılmıştır.

Proses geliştirme çalışmalarında kullanılacak HyTemp 4454 kodlu akrilik elastomer, üretime başlamadan önce 1-2 cm boyutlarında kesilmiş ve belirlenen miktarda tartılmıştır. Hazırlanan HyTemp 4454 parçaları, 50 mL hacimli cam erlen içerisine transfer edilmiştir. Erlen içine 28,7 mL etil asetat ilave edilmiş ve mekanik karıştırıcı/ısıtıcı kullanılarak, önce 1 saat oda sıcaklığında, daha sonra 40°C sıcaklıkta karıştırılarak HyTemp 4454' in çözünmesi sağlanmıştır. 8 saat ısıtma/karıştırma işlemi sonucunda, erlen içerisindeki HyTemp 4454 parçalarının tümüyle çözündüğü gözlenmiştir. Kullanılan ısıtıcı ünitesi kapatılmış, erlen içerisine DOA ilave edilmiş ve karıştırmaya 8 saat devam edilmiştir.

Proses geliştirme çalışmalarında kullanılacak Üretim reaktörü içerisine belirlenen miktarda destile su transfer edilmiş ve reaktörün bağlı olduğu Sabit Sıcaklık Sirkülatörü 55 °C sıcaklığa set edilmiştir. Reaktörün karıştırıcı motoru çalıştırılmış, reaktör içerisine belirlenen miktarda önceden tartılmış HMX Class 1 ve HMX Class 5 kısım kısım eklenmiştir. Erlen içerisinde hazırlanan HyTemp 4454/DOA/Etil asetat karışımı, Üretim Reaktörü kapak kısmında konumlandırılmış 100 mL hacimli damlatma hunisine transfer edilmiştir. Erlen iç cidarı, ilave edilen 20 mL Etil asetat ile çalkalanmış ve damlatma hunisine ilave edilmiştir. Reaktör içerisindeki HMX/Su dispersiyonu sıcaklığı, Sabit Sıcaklık Sirkülatörü kontrol panelinden kontrol edilmiş, karışım 50°C sıcaklığa ulaştıktan sonra, damlatma hunisinin Üretim reaktörüne bağlantı vanası açılarak Kaplama çözeltisinin reaktöre eklenmesi başlatılmıştır. Kaplama çözeltisinin reaktöre eklenmesi 15 dakikada tamamlanmıştır.

Üretim reaktöründeki karışım içindeki Etil asetat, vakum destilasyonu yöntemiyle karışımdan ayrılmıştır. Üretim reaktörüne bağlanan vakum pompası yardımıyla 60 ° C sıcaklıkta, 750 mbar vakum uygulanarak destilasyon işlemi başlatılmış, vakum değeri kontrollü olarak 750 - 350 mbar uygulanarak karışım içindeki Etil asetat destillenerek, cam destilasyon yoğuşturucusuna bağlı destilat toplama balonunda toplanmıştır. Destilasyon işlemi sonrası, reaktör içerisindeki karışım, 20°C sıcaklığa soğutulmuş ve

ürün reaktör alt boşaltma vanası açılarak boşaltılmıştır. Vakum filtrasyonu yöntemi ile filtratdan ayrılan ürün, cam kristalizör içerisine transfer edilmiş, 105°C sıcaklıkdaki etüvde 8 saat kurutulmuştur. Kurutulan numuneler, cam desikatör içerisine alınarak oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir.

Hazırlanan PBXN-9 numuneleri, ESD özellikli numune ambalajına transfer edilmiş ve karakterizasyon işlemleri için ürün deposunda, oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

2.6. PBXN-9 Üretim Prosesi Parametrelerinin Belirlenmesi

2.6.1. HMX/Su dispersiyonu karışım oranının belirlenmesi

Tez kapsamında üretilen PBXN-9 numunelerinin kimyasal kompozisyonu, ağırlıkça %92 HMX, %6 DOA ve %2 HyTemp içermektedir. PBXN-9 numunelerinde kullanılan HMX, ağırlıkça %54 HMX Class 1 ve %45 oranında HMX Class 5 karışımından oluşmaktadır. PBXN-9 hazırlama çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen deneme üretimlerinde, 2 litre hacimli çift cidarlı cam reaktörün kullanılması ve HMX/su dispersiyonu karışım oranının ağırlıkça %10 olarak çalışılması planlanmıştır. Yapılan deneme üretimlerinde, reaktör kapasitesinin etkin kullanımı için reaktör doluluk oranının en fazla %70 olması uygun bulunmuştur. Bu kapasite göz önünde bulundurularak, ağırlıkça %10'luk HMX/su dispersiyonunun hazırlanması için kullanılacak olan HMX miktarı (HMX Class 1 ve HMX Class 5 karışımı) Denklem (2.4) kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\frac{10}{100} = \frac{Xg(patlayıcı)}{1200mL(su)+Xg(patlayıcı)} \qquad (2.4)$$

X= 133.3 g HMX (HMX Class 1 ve HMX Class 5 karışımı)

Hesaplanan toplam HMX miktarı esas alınarak yapılan hesaplama sonucunda, PBXN-9 formülasyonunda kullanılacak HMX Class 1 miktarı 72,54 g ve HMX Class 5 miktarı ise 60,45 g olarak belirlenmiştir.

2.6.2. Kaplama çözeltisi karışım oranlarının belirlenmesi

Ağırlıkça %92 oranında HMX içeriğine sahip olacak şekilde hazırlanması planlanan PBXN-9 formülasyonunda, ağırlıkça %6 oranında DOA ve %2 oranında HyTemp kullanılacaktır. PBXN-9 hazırlanmasında kullanılacak toplam HMX miktarı olan 133,3

gr esas alınarak, formülasyonda kullanılacak DOA ve HyTemp miktarları hesaplanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda yapılan hesaplamalar sonucunda, 133,3 g HMX için 8,67 g DOA ve 2,89 g HyTemp 4454 kullanılması gerektiği belirlenmiştir.

Kaplama çözeltisinin hazırlanması sürecinde, öncelikli olarak katı formda olan HyTemp' in uygun bir çözücü içerisinde çözme işleminin yapılması gerekmektedir. HyTemp 4454 kauçuğu için en uygun çözücü olarak etil asetat kullanılmasına karar verilmiştir. PBXN-9 hazırlama çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen deneme üretimlerinde, HyTemp/Etil asetat çözeltisi konsantrasyonu ağırlıkça %10 olarak belirlenmiştir. HyTemp/Etil asetat çözeltisi için kullanılması gereken Etil asetat miktarı, Denklem (2.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{2{,}89g(hytemp)}{2{,}89g(hytemp)+Xg(etil\ asetat)} = \frac{10}{100} \tag{2.5}$$

X=26,01 gram etil asetat

Etil asetat yoğunluk değeri 0,907g/cm^3 olarak alınmış ve kullanılacak etil asetat miktarı Denklem (2.6) kullanılarak hacimce 28,67 mL olarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{m(g)}{V(mL)} \tag{2.6}$$

Tez kapsamında gerçekleştirilecek ilk PBXN-9 deneme üretiminde kullanılacak hammadde miktarları Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3. 2 lt hacimli reaktör ile PBXN-9 üretiminde kullanılacak hammadde girdi miktarları

HAMMADDE	MİKTAR
HMX CLASS 1	72,54 g
HMX CLASS 5	60,45 g
DOA	8,67 g
HyTemp 4454	2,89 g
SU	1200 mL
ETİL ASETAT	28,7 mL

2.6.3. PBXN-9 üretimi hazırlık aşaması

Tez kapsamında gerçekleştirilen PBXN-9 üretim prosesi geliştirme ve deneme üretimlerinde kullanılan 2 lt hacimli, çift cidarlı üretim reaktörü ile ilgili görsel Şekil 2.39'de verilmiştir.

Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması: 250 mL hacimli cam erlen içerisine, önceden küçük parçalar halinde kesilmiş HyTemp 2,89 g ve 8,67 g DOA tartılmış, 28,7 mL etil asetat ilave edilmiştir. Hazırlanan HyTemp/DOA/Etil asetat karışımı, manyetik ısıtıcı/karıştırıcı kullanılarak 40°C sıcaklıkta, HyTemp tümüyle çözünene kadar (8 saat) karıştırılmıştır.

Reaktör içerisine, önceden tartımları yapılmış 72,45 gram HMX Class 1 ve 60,45 gram HMX Class 5, cam huni yardımıyla transfer edilmiş, ardından 1200 mL destile su eklenmiş ve karıştırma işlemi 400 rpm karıştırma hızında başlatılmıştır. Reaktörün bağlı olduğu Sabit Sıcaklık Sirkülatörü 45°C sıcaklığa set edilmiş, reaktör içerisindeki HMX/su dispersiyonu sıcaklığı 40°C ulaştıktan sonra 2 saat karıştırma işlemine devam edilmiştir.



Şekil 2.39. 2 litre hacimli reaktörde HMX/SU dispersiyonunun hazırlanması

2.6.4. PBXN-9 üretim aşaması

Reaktörün bağlı olduğu Sabit Sıcaklık Sirkülatörü set sıcaklığı 55°C sıcaklığa yükseltilmiş, reaktör içerisindeki HMX/su dispersiyonu sıcaklığı 50°C'a ulaştıktan sonra, reaktör karıştırma hızı 500 rpm değerine yükseltilmiştir. 100 mL hacimli cam damlatma

hunisine transfer edilen Kaplama çözeltisi, 15 dakika süre içerisinde reaktöre eklenmiştir. Kaplama çözeltisinin eklenmesi tamamlandıktan sonra reaktör içerisindeki dispersiyon, 50°C'da 1 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. PBXN-9 üretim sürecinde kullanılan 2 lt hacimli reaktör ve ekipmanları Şekil 2.40'da görülmektedir.

Reaktör içerisindeki HMX/DOA/HyTemp/su dispersiyonunun 1 saatlik karıştırma işlemi sonrasında, reaktör üst kapağındaki uygun şilife, cam destilasyon yoğuşturucu bağlantısı yapılmış ve tek boyunlu cam destilat toplama balonu eklenmiştir. Reaktöre bağlanan destilasyon yoğuşturucusu vakum bağlantı hattına Vakum pompası bağlantısı yapılmış, vakum pompası bağlantısı öncesi, etil asetat buharlarının vakum pompasına transferinin engellenmesi için buz içindeki cam su tuzağı sisteme eklenmiştir.

Şekil 2.41'te gösterildiği gibi karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra reaktörün bağlı olduğu Sabit Sıcaklık Sirkülatörü set sıcaklığı 65°C sıcaklığa yükseltilmiş, reaktör içerisindeki HMX/DOA/HyTemp/Etil asetat dispersiyonu sıcaklığı 60°C'a ulaştıktan sonra, reaktör sistemine bağlanan vakum pompası çalıştırılmış ve 750 mbar seviyesinden vakum uygulanmaya başlanmıştır. Vakum pompasından basınç değeri, reaktör içerisindeki olası kabarma durumunu kontrol edilerek kontrollü olarak azaltılmıştır. Vakum değeri düşürdükçe kabarma olmasını engellemek adına karıştırma hızı artırılıp yaklaşık 750 rpm seviyelerine getirilmiştir. Vakum uygulaması sırasında, Sabit Sıcaklık Sirkülatörü set sıcaklığı 65°C'den 75°C sıcaklığa yükseltilmiştir. Vakum Destilasyonu işlemine 3 saat devam edilmiş ve bu süre sonunda reaktör iç sıcaklığı 75 °C, vakum değeri 400 mbar ve karıştırma hızı 800 rpm seviyelerine ulaşılmıştır. Reaktöre monte edilmiş cam destilasyon yoğuşturucusundan çözücü destilasyonunun tamamlandığı ve yoğuşan su damlacıkları gözlemlendikten sonra destilasyon işlemi, vakum pompası kapatılarak sonlandırılmıştır. Reaktörün bağlı olduğu Sabit Sıcaklık Sirkülatörü set sıcaklığı 10°C sıcaklığa düşürülmüş ve 1 saat süre ile karıştırma işlemine devam edilmiştir.

Vakum destilasyonu işlemi sonrası oda sıcaklığına soğutulan granül formundaki karışım, reaktör alt vanası açılarak 2 lt hacimli cam bir behere aktarılmış, reaktör cidarlarında kalan malzeme destile su piseti yardımıyla beher içindeki karışıma eklenmiştir. Reaktör içerisinden behere aktarılan PBXN-9/su karışımı, Whatman marka 5 numara filtre kağıdı kullanılarak, vakum filtrasyonu işlemi ile filtre edilmiştir. Filtre kağıdı üzerinde toplanan ıslak ürün, 1 lt hacimli cam behere transfer edilmiş, 500 mL destile su ilave edilmiş ve

manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Destile su ile yıkanan ürün, Whatman marka 5 numara filtre kağıdı kullanılarak, vakum filtrasyonu işlemi ile filtre edilmiştir. Filtre kağıdındaki ıslak ürün, 1 lt hacimli cam kristalizör içerisine alınmış, 105°C sıcaklıkdaki ex-proof vakum etüvde 8 saat süre ile vakum altında kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan ürün, vakum etüvünden çıkartılarak cam desikatör içerisinde oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Elde edilen beyaz renkli, granül formundaki ürün tartılmış (139,96 g) ve üretim verimi ağırlıkça %96 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2.40. 2 litre hacimli reaktördeki sentez düzeneği



Şekil 2.41. 2 litre hacimli reaktördeki destilasyon düzeneği

2.6.4.1. PBXN-9 Üretim prosesi parametreleri

2 litre hacimli cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilen deneme üretimi sonucunda, ürün kalitesini etkileyecek üretim prosesi parametreleri ile ilgili irdeleme/değerlendirme çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda; aşağıda listelenen parametrelerin, ürün kalitesini tanımlayan karakterizasyon gereksinimi olarak belirlenen PBXN-9 yoğunluk değerine etkilerinin incelenmesi amacıyla, yukarıda açıklanan proses koşulları uygulanarak, 2 lt hacimli reaktör kullanılarak dokuz adet PBXN-9 üretimi yapılmıştır. Gerçekleştirilen PBXN-9 üretiminde kullanılan hammaddeler, proses koşulları ve elde edilen ürünün ölçülen dökme (bulk) yoğunluk değerleri Tablo 2.4'te verilmiştir.

PBXN-9 Üretim Prosesi için belirlenen proses parametreleri:

- HMX/Su oranı
- Karıştırma hızı
- HyTemp/Etil asetat oranı
- HMX Class 1/HMX Class 5 oranı

Belirlenen üretim prosesi parametrelerine göre gerçekleştirilen dokuz adet PBXN-9 üretiminde;

- HMX/Su oranı en az ağırlıkça %10, en fazla ağırlıkça %20,
- Karıştırma hızı en az 500 rpm, en fazla 800 rpm,
- HyTemp/Etil asetat oranı en az ağırlıkça %5, en fazla ağırlıkça %10
- HMX Class 1/HMX Class 5 oranı ağırlıkça %55/45, 70/30, 80/20, 90/10

olarak uygulanmıştır. Elde edilen PBXN-9 numunelerinin dökme (bulk) yoğunluk değerleri, Bölüm 3.1.1'de açıklanan test prosedürü uygulanarak belirlenmiştir. MIL-STD-650 [26] standardında verilen Method 201.3 uygun olarak (ortam sıcaklığı 20°C) gerçekleştirilen dökme (bulk) yoğunluk ölçümleri sonucunda; en yüksek yoğunluk değerine (0,7306 g/cm^3) 4 no'lu üretim sonucu elde edilen PBXN-9 ürününde ulaşıldığı belirlenmiştir. Elde edilen dokuz adet PBXN-9 numunelerinin dökme (bulk) yoğunluk değerleri ile üretim prosesi parametreleri birlikte irdelendiğinde, HMX/Su dispersiyonunun hazırlanmasında kullanılan su miktarının, ürünün dökme (bulk) yoğunluk değerine etki eden en önemli proses parametresi olduğu görülmüştür.

Tablo 2.4. 2 lt hacimli reaktör kullanılarak yapılan pbxn-9 üretimleri için uygulanan proses koşulları

2 Litrelik Reaktör	HMX Class 1 (g)	HMX Class 5 (g)	DOA (g)	HyTemp (g)	Su (mL)	Etil Asetat (mL)	Patlayıcı /Su Oranı (%)	Karıştırma Hızı (rpm)	Etil Asetat /HyTemp Oranı (%)	HMX Class 1 /HMX Class 5 Oranı (%)	Bulk Density (g/mL)
1. Üretim	72,54	60,45	8,67	2,89	1197	28,67	10	750	10	55/45	0,7081
2. Üretim	72,54	60,45	8,67	2,89	890	28,67	13	500	10	55/45	0,6486
3. Üretim	81,81	68,18	8,67	2,89	787	28,67	16	750	10	55/45	0,6939
4. Üretim	103,63	86,36	12,40	4,13	760	40,98	20	650	10	55/45	0,7306
5. Üretim	119,70	13,30	8,67	2,89	890	28,67	13	650	10	90/10	0,6262
6. Üretim	106,40	26,60	8,67	2,89	890	28,67	13	650	10	80/20	0,6332
7. Üretim	93,10	39,90	8,67	2,89	890	28,67	13	750	10	70/30	0,6198
8. Üretim	72,54	60,45	8,67	2,89	890	28,67	13	750	10	55/45	0,6772
9. Üretim	72,54	60,45	8,67	2,89	890	60,54	13	800	5	55/45	0,6885

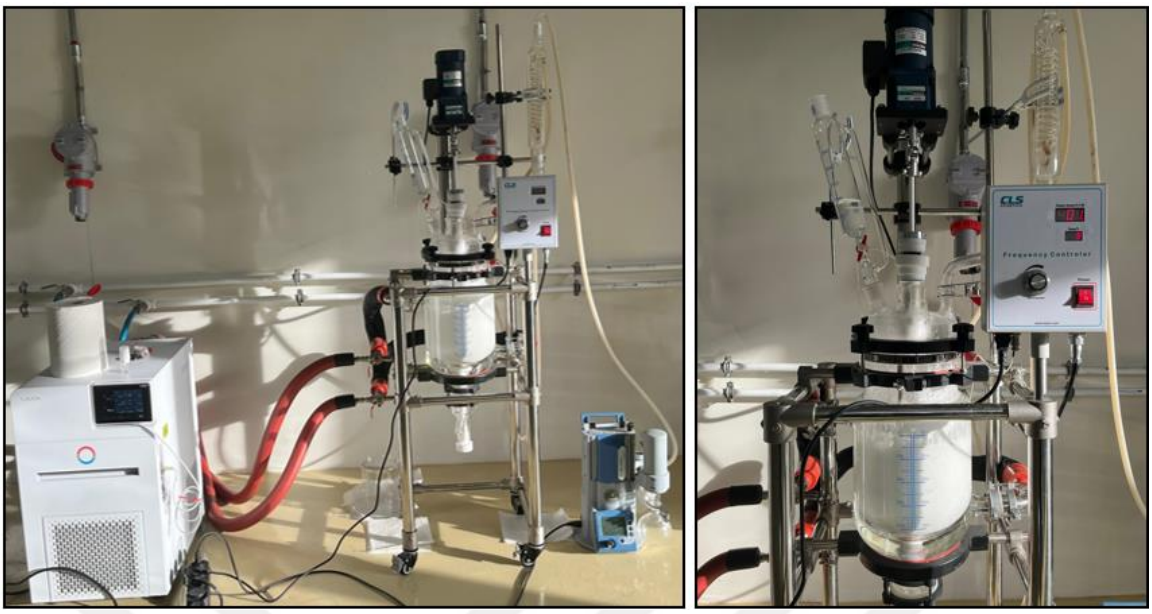
Tez kapsamında, ticari PBXN-9 ürünlerinin spesifikasyonlarının belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda, dökme (bulk) yoğunluk değerinin en az 0,80 g/cm^3 olduğu belirlenmiştir [27]. 2 lt hacimli reaktör kullanılarak yapılan PBXN-9 üretim çalışmaları sonucunda elde edilen numunelerde 0,80 g/cm^3 dökme (bulk) yoğunluk değerine ulaşılamadığı görülmüştür. 2 lt hacimli reaktörde gerçekleştirilen PBXN-9 üretimleri sonucunda elde edilen ürünlerin fiziksel görünümü görsel olarak incelendiğinde, tanecik boyutu dağılımının heterojen olduğu gözlenmiştir. Elde edilen ürünlerde dökme (bulk) yoğunluk değerinin 0,80 g/cm^3 den düşük olmasının, ürün tanecik boyutunun heterojen bir yapıda olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

PBXN-9 üretimleri sırasında ürünün homojen granülasyonunu sağlamak için reaktör içerisine konumlandırılan separatörün tasarımında değişiklik yapılarak, proses geliştirme/üretim çalışmalarına devam edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda paslanmaz çelikten üretilmiş silindirik formda separatör sistemi tedarik edilmiş ve 5 lt hacimli cam reaktör içerisine monte edilmiştir.

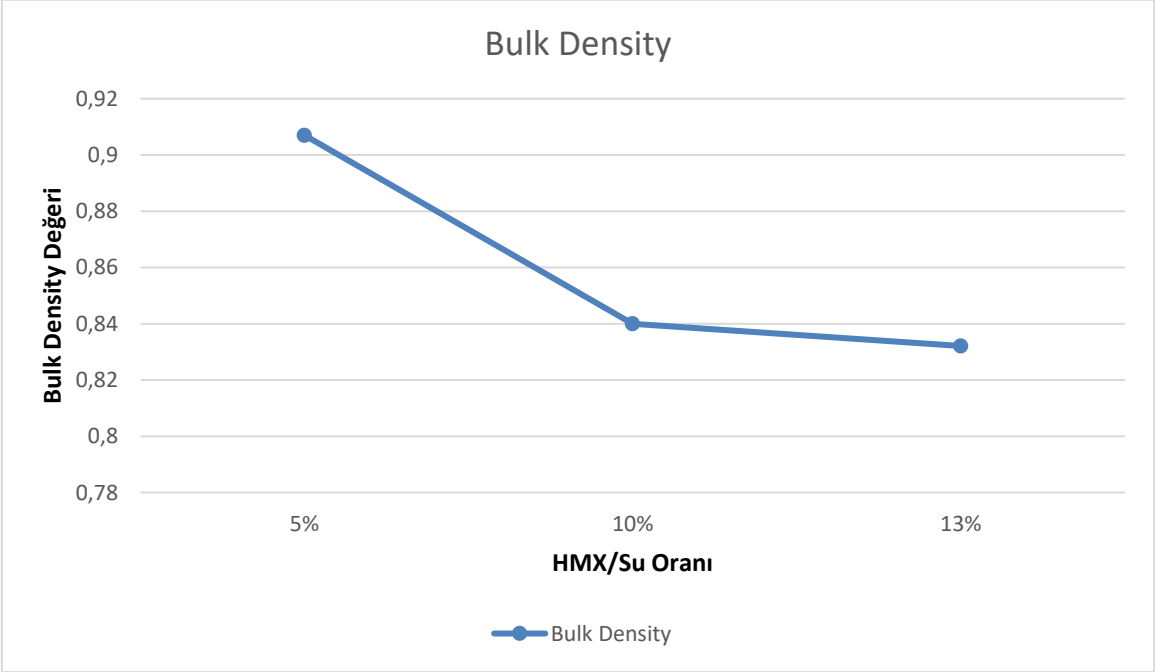
Kullanılan 5 lt hacimli, çift cidarlı cam reaktör, 250 mL hacimli cam damlatma hunisi, cam destilasyon yoğuşturucusu, mekanik karıştırıcı ve pT100 sıcaklık probu ile donatılmıştır. Reaktör, üretimde gerçekleştirilecek ısıtma/soğutma işlemleri için Lauda marka RP 290 E model Sabit Sıcaklık Sirkülatörüne bağlanmış, reaktörde kullanılan pT100 sıcaklık probunun Sabit Sıcaklık Sirkülatörüne bağlantısı yapılmıştır.

5 lt hacimli reaktör kullanılarak gerçekleştirilen PBXN-9 üretiminde kullanılan hammaddeler, proses koşulları ve elde edilen ürünün ölçülen dökme (bulk) yoğunluk değerleri Tablo 2.6'de, kullanılan reaktör sistemi Şekil 2.42'de verilmiştir. Gerçekleştirilen PBXN-9 üretimlerinde; karıştırma hızı 450 rpm, HyTemp/Etil asetat oranı ağırlıkça %5, HMX Class 1/HMX Class 5 oranı ağırlıkça %55/45 olarak sabit tutulmuş, HMX/Su dispersiyonu karışım oranının ağırlıkça % 5-10-13 olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Bu kapsamda yapılan üç adet PBXN-9 üretimi sonucunda elde edilen ürünlerin dökme (bulk) yoğunluk ölçümleri yapılmış ve 0,80 g/cm^3 dökme (bulk) yoğunluk sınır değerine ulaşıldığı görülmüştür.

5 lt hacimli reaktör sistemi kullanılarak gerçekleştirilen PBXN-9 üretimleri sonucu elde edilen ürünlerin dökme (bulk) yoğunluk değerlerinin HMX/Su oranına göre değişim grafiği Şekil 2.43'de verilmiştir.



Şekil 2.42. 5 litre hacimli reaktörde gerçekleştirilen PBXN-9 üretimi



Şekil 2.43. 5 litre hacimli reaktör kullanılarak yapılan üretimlerde dökme (bulk) yoğunluk değerlerinin HMX/su oranına göre değişim grafiği

Şekil 2.43'de görüldüğü gibi, üretimde kullanılan HMX/Su dispersiyonunda, su miktarı sabit tutularak toplam HMX miktarı ağırlıkça %5 den %10'a arttırıldığında dökme (bulk) yoğunluk değeri azalmaktadır. Bu durum, HMX/su dispersiyonunda HMX miktarındaki artışın elde edilen ürünün tanecik boyutunun artmasına neden olmasından

kaynaklanmaktadır. Dökme (bulk) yoğunluk değeri ile ürün tanecik boyutu ters ilişkilidir. Bölüm 3.1.1.“Dökme (Bulk) Yoğunluk Değerinin Hesaplanması” başlığı altında verilen dökme (bulk) yoğunluk değerinin hesaplanması formülüne bakıldığında da dökme yoğunluk değeri arttıkça tanecik boyutunun küçüleceği anlaşılmaktadır.

5 lt hacimli reaktör sistemi kullanılarak gerçekleştirilen ölçek büyütme çalışmaları sonucunda, reaktör kapasitesinin etkin kullanımı ve reaktör doluluk oranının en fazla %70 olması koşulu da dikkate alındığında, en uygun PBXN-9 üretiminin, HMX/Su oranı ağırlıkça %10 olması durumunda (12. Üretim) gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

2.6.5. PBXN-9 ürünlerinin kimyasal kompozisyonunun doğrulanması

PBXN-9 ürün kalitesinin ve teknik özelliklerinin tanımlandığı MIL-E-82875 [9] standardında belirtilen PBXN-9 kimyasal kompozisyonu Tablo 2.5’de verilmiştir.

Tablo 2.5. MIL-E-82875 [9] standardında belirtilen PBXN-9 kimyasal kompozisyonu

Hammadde	Sınır değer (% ağırlık)
HMX	92,0 + 1,0 – 0,0
Poliakrilik elastomer (HyTemp 4454)	2,0 + 1,0 – 0,5
Di-(2-Ethylhexyl) Adipate (DOA)	6,0 ± 1,0

Tez kapsamında, 2 lt hacimli ve 5 lt hacimli cam reaktörler kullanılarak gerçekleştirilen PBXN-9 üretimleri sonucunda elde edilen ürünlerin kimyasal kompozisyonunun, MIL-E-82875 [9] standardında tanımlanan sınır değerlere uygunluğunun belirlenmesi amacıyla kimyasal kompozisyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Söz konusu kimyasal analizler, 2 lt hacimli cam reaktörde üretilen “1. Üretim” ve “9. Üretim” olarak kodlanan, 5 lt hacimli cam reaktörde üretilen “12. Üretim” olarak kodlanan numunelere uygulanmıştır.

Tablo 2.6. 5 lt hacimli reaktör kullanılarak yapılan PBXN-9 üretimleri için uygulanan proses koşulları

5 Litrelik Reaktör	HMX Class 1 (g)	HMX Class 5 (g)	DOA (g)	HyTemp (g)	Su (mL)	Etil Asetat (mL)	Patlayıcı /Su Oranı (%)	Karıştırma Hızı (rpm)	Etil Asetat /HyTemp Oranı (%)	HMX Class 1 /HMX Class 5 Oranı (%)	Bulk Density (g/mL)
10. Üretim	246	205	29,3	9,78	3000	205	13	450	5	55/45	0,8321
11. Üretim	86,12	71,76	10,3	3,43	3000	71,85	5	450	5	55/45	0,9070
12. Üretim	181,8	151,5	21,7	7,24	3000	151,66	10	450	5	55/45	0,8400

2.6.5.1. PBXN-9 numunelerinde soxhlet ekstraksiyonu yöntemiyle DOA oranının belirlenmesi

Şekil 2.44'te gösterilen Soxhlet Ekstraksiyon Sistemi, çeker ocak içerisine kurulup tüm su bağlantıları yapılmıştır. Ekstraksiyonda kullanılacak olan iki adet 250 mL hacimli tek boyunlu cam balon alınmış ve her biri farklı bir sayı ile kodlanmıştır (1 ve 2). Analizde kullanılacak cam balonlar 105°C'lik etüv içerisine yerleştirilip 1 saat boyunca kurutulmuş ve desikatörde bekletilerek oda sıcaklığına gelmesi beklenmiş, tartımları alınmıştır. Bu işlem ikinci kez tekrarlanıp sabit tartıma gelip gelmediği kontrol edilmiştir.



Şekil 2.44. Soxhlet ekstraksiyon sistemi

Ekstraksiyon işleminde kullanılacak her iki Soxhlet ekstraksiyon kartuşu içine 10'ar gram PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. Üretim) tartılıp sonuçlar kaydedilmiştir (Tablo 2.7).

Tablo 2.7. Tartılan PBXN-9 ağırlık değerleri

Kartuşlar	Numune Miktarı (g)
Kartuş 1	10,0367
Kartuş 2	10,0500

Kartuşlar Soxhlet Ekstraksiyon sisteminde yerine yerleştirilmiştir. Her bir kartuş haznesine 75 mL, her bir balona da 100 mL olacak şekilde toplam 175 mL metanol

eklenmiştir. Kartuşların transfer edildiği Soxhlet Ekstraksiyon ünitesine cam geri yoğuşturucu yerleştirilmiş ve soğutma suyu bağlantıları yapılmıştır. Soxhlet Ekstraksiyon sisteminin ısıtıcısı 75 °C'ye ayarlanmış ve çalıştırılmıştır. Sistemde ısı kaybı olmaması için alüminyum folyo kullanılarak ekstraksiyon sistemi kaplanmıştır. İlk 10 dakika boyunca 75 °C'de çalışıldıktan sonra sistem sıcaklığı 85 °C'ye set edilmiştir. Sistem yeterli sıcaklığa ulaştığında, metanolün reflux olmaya başladığı görülmüştür. 8 saat boyunca reflux işlemine devam edilmiş ve bu sürenin sonunda ısıtma işlemi sonlandırılmıştır. Reflux işlemi durunca su devir sistemi de kapatılmıştır. Sistemin oda sıcaklığına soğuması için beklenmiş, ekstrakt ve metanol içeren balonlar, Ekstraksiyon sistemininden ayrılmış ve döner buharlaştırıcı kullanılarak metanolün ekstraktdan ayrılması sağlanmıştır. Ekstrakt içeren balonlar, 105°C sıcaklığındaki etüvde 1 saat kurutulmuştur. Etüvden çıkartılan balonlar, desikatöre alınmış ve oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Oda sıcaklığına soğuyan balonlar tartılmış ve tartım değerleri kaydedilmiştir. Balonlar tekrar etüve alınmış ve kurutma işlemi ikinci kez tekrarlanmış ve tartım değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen tartım değerleri Tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2.8. Reflux sonrası balonların ağırlık değerleri

250 mL'lik Balonlar	Birinci Tartım (g)	İkinci Tartım (g)
Balon 1	99,9866	99,9867
Balon 2	95,4787	95,4750

Sabit tartım değerine ulaştığı belirlenen balonların içerdiği "Ekstrakte Edilen Madde Miktarları (EEMM)" hesaplanmış, elde edilen sonuçlar Tablo 2.9'da verilmiştir.

Tablo 2.9. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. üretim) ürününde Ekstrakte Edilen Madde Miktarları sonuçları (çözücü: metanol)

250 mL'lik Balonlar	EEMM miktarı (g)	EEMM oranı (% ağırlık)
Balon 1	0,8699	8,6671
Balon 2	0,8945	8,9005

Tez kapsamında gerçekleştirilen literatür araştırmalarında, HMX ve HyTemp 4454' ün metanol içindeki çözünürlük değerleri ile ilgili bilgiye ulaşılamamış, ancak her iki ürünün metanol içerisinde çok az çözündüğü belirlenmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. Üretim) üretiminde ağırlıkça %6 oranında DOA kullanılmasına rağmen ekstraksiyon sonucunda DOA miktarını %8'in üzerinde bir değer bulması sonucunda, yapılan Soxhlet ekstraksiyon işleminde DOA'nın yanı sıra bir miktar

HyTemp'in de ektrakte edilmiş olabileceği değerlendirilmiştir. Elde edilen ekstraktda FTIR Spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilen spektrofotometrik analiz sonucunda, ekstraktda HyTemp varlığı gözlenmiştir. Bu nedenle HyTemp'i metanole göre daha az çözdüğü belirlenen hekzan kullanılarak Soxhlet ekstraksiyon işleminin tekrarlanmasına karar verilmiştir.

Yukarıda açıklanan Soxhlet ekstraksiyon işlemi, çözücü olarak hekzan kullanılarak tekrarlanmış ve ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen ekstrakt kullanılarak "Ekstrakte Edilen Madde Miktarları (EEMM)" hesaplanmış, elde edilen sonuçlar Tablo 2.10'da verilmiştir.

Tablo 2.10. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. üretim) ürününde ekstrakte edilen madde miktarları sonuçları (çözücü: hekzan)

250 mL'lik Balonlar	EEMM miktarı (g)	EEMM oranı (% ağırlık)
Balon 1	0,5355	5,3038
Balon 2	0,5225	5,1811

PBXN-9 ürün kalitesinin ve teknik özelliklerinin tanımlandığı MIL-E-82875 [9] standardında, PBXN-9 kimyasal kompozisyonundaki DOA miktarı ağırlıkça %6,0 ± 1,0 (Tablo 2.5) olduğu belirtilmiştir. Yukarıda detaylandırılan ekstraksiyon işlemi sonucunda (Çözücü olarak hekzan kullanılmıştır) Tablo 2.10'da verilen % EEMM değerlerinin aritmetik ortalaması alınmış ve %5,2424 olarak hesaplanan DOA oranının, MIL-E-82875 [9] standardında PBXN-9 formülasyonundaki DOA oranı için belirtilen ağırlıkça %5 - %7 sınır değer aralığına uygun olduğu belirlenmiştir.

2.6.5.2. PBXN-9 numunelerinde HyTemp oranının belirlenmesi

İki adet 250 mL hacimli cam beher içerisine PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. Üretim) numunesi tartılmış, tartım değerleri kaydedilmiştir (Tablo 2.11). Her bir beher içerisine 100 mL DMSO eklenmiş, yaklaşık 30 dakika boyunca, manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

Tablo 2.11. HyTemp oranının belirlenmesi analizi için PBXN-9 numunesi tartım değerleri

Numuneler	Numune Miktarı (g)
Numune 1	2,0618
Numune 2	2,0675

Karıştırma işlemi sonunda beher içerisindeki çözeltiler, vakum filtrasyonu işlemi ile ayrı ayrı filtre edilmiştir. Filtrasyon işlemi sonunda, filtre kağıdında kalan katı faz, 3 kez 20'şer mL DMSO ile yıkanıp tekrar filtre edilmiştir. Filtre kağıdında kalan katı faz ayrı ayrı temiz birer beher içerisine alınmış ve 100 mL su ile manyetik karıştırıcı kullanılarak 15 dakika boyunca, oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası filtre edilmiş katı malzeme, darası alınmış bir kap içerisinde transfer edilmiş ve 105°C sıcaklığa set edilmiş vakum etüvde kurutulmuştur. Etüvden çıkartılan kurutulmuş numune, desikatöre alınmış ve oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Kurutma işlemi sonrası desikatörden çıkartılan numune tartılmış, tartım değerleri kaydedilmiş ve HyTemp miktarları hesaplanmıştır. Analize alınan PBXN-9 numunesinde hesaplanan HyTemp oranları Tablo 2.12'de verilmiştir.

Tablo 2.12. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. üretim) numunesinde HyTemp miktarları sonuçları

Numune	Boş kap Tartımı (g)	Numune+Kap Tartımı (g)	HyTemp miktarı (g)	HyTemp oranı (% ağırlık)
Numune 1	19,5662	19,6084	0,0422	2,0467
Numune 2	17,0941	17,1359	0,0418	2,0217

Filtrasyon işlemi sonrası kurutulan numunelerde FTIR Spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilen spektrofotometrik incelemeler sonucunda (kullanılan HyTemp 4454 FTIR Spektrumu ile karşılaştırmalı), elde edilen katı fazın HyTemp olduğu doğrulanmıştır.

Yukarıda detaylandırılan analiz sonucunda Tablo 2.12'de verilen HyTemp oranı değerlerinin aritmetik ortalaması alınmış ve %2,0342 olarak hesaplanan HyTemp oranının, MIL-E-82875 [9] standardında PBXN-9 formülasyonundaki HyTemp 4454 oranı için belirtilen ağırlıkça %1,5 - %3 sınır değer aralığına uygun olduğu belirlenmiştir.

2.6.5.3. PBXN-9 numunelerinde HMX oranının belirlenmesi

Filtrasyon işlemi sonrası elde edilen filtrat, 500 mL destile su transfer edilmiş cam beher içerisine ilave edilmiş, manyetik karıştırıcı kullanılarak filtrat içerisindeki çözünmüş olan HMX' in su içinde çökmesi sağlanmıştır. Çöken malzeme Whatman 5 numara filtre kağıdı kullanılarak, vakum filtrasyonu ile filtre edilmiştir. Filtre kağıdında kalan katı, darası alınmış bir kaba aktarılmış ve 105°C sıcaklığa set edilmiş Ex-proof vakum

etüvünde 8 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş katı faz, 100 mL hacimli cam beher içerisine transfer edilmiş ve 50 mL hekzan ilave edilerek oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak 2 saat karıştırılmıştır. Yapılan hekzan ekstraksiyonu sonrasında, dispersiyon Whatman 5 numara filtre kağıdı kullanılarak, vakum filtrasyonu ile filtre edilmiş, 3 kez 20'şer mL hekzan kullanılarak yıkanmış ve filtrasyon işlemine devam edilmiştir. Filtre kağıdında kalan katı, darası alınmış bir kaba aktarılmış ve 105°C sıcaklığa set edilmiş Ex-proof vakum etüvünde 8 saat kurutulmuştur. Etüvden çıkartılan kurutulmuş numune, desikatöre alınmış ve oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Kurutma işlemi sonrası desikatörden çıkartılan numune tartılmış, tartım değerleri kaydedilmiş ve ürün kompozisyonundaki HMX miktarları hesaplanmıştır. Analize alınan PBXN-9 numunesinde hesaplanan toplam HMX oranı Tablo 2.13'de verilmiştir.

Tablo 2.13. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-1. üretim) numunesinde HMX miktarları sonuçları

Numune	Boş kap Tartımı (g)	Numune+Kap Tartımı (g)	HMX miktarı (g)	HMX Oranı (% Ağırlık)
Numune 1	130,14	132,0410	1,901	92,20
Numune 2	133,66	135,5800	1,920	92,86

Filtrasyon işlemi sonrası kurutulan numunelerde FTIR Spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilen spektrofotometrik incelemeler sonucunda, elde edilen katı fazın HMX olduğu doğrulanmıştır.

Yukarıda detaylandırılan analiz sonucunda Tablo 2.13'de verilen HMX oranı değerlerinin aritmetik ortalaması alınmış ve %92,53 olarak hesaplanan HMX oranının, MIL-E-82875 [9] standardında PBXN-9 formülasyonundaki HMX oranı için belirtilen ağırlıkça %92 - %93 sınır değer aralığına uygun olduğu belirlenmiştir.

Birinci üretimden dokuzuncu üretime kadar HyTemp/Etil asetat çözeltisi oranı ağırlıkça %10 olarak sabit tutulmuş, ancak HyTemp/Etil asetat çözeltisi kullanılarak hazırlanan Kaplama Çözeltisi viskoz olduğundan, reaktöre Kaplama Çözeltisinin eklenmesi sürecinde yaşanabilecek kayıpları en aza indirmek için dokuzuncu üretimde etil asetat miktarı artırılarak HyTemp/Etil asetat oranı ağırlıkça %5'e düşürülmüştür. Yapılan bu deneme üretimi neticesinde, elde edilen PBXN-9 numunesinde yukarıda detaylandırılan DOA oranı, HyTemp oranının belirlenmesi analizleri yapılarak, ürün formülasyonu doğrulanmıştır.

Dokuzuncu üretim sonrasında yapılan Soxhlet ekstraksiyonu ve ardından yapılan yıkama/kurutma işlemleri neticesinde hesaplanan DOA ve HyTemp miktarları için Ekstrakte Edilen Madde Miktarları (EEMM) ve HyTemp miktarı sonuçları Tablo 2.14 ve Tablo 2.15'de verilmiştir.

Tablo 2.14. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-9. üretim) ürününde ekstrakte edilen madde miktarları sonuçları (çözücü: hekzan)

250 mL'lik Balonlar	EEMM miktarı (g)	EEMM oranı (% ağırlık)
Balon 1	0,5903	5,8932
Balon 2	0,5959	5,9091

Tablo 2.15. PBXN-9 (2 lt hacimli reaktör-9. üretim) numunesinde HyTemp miktarları sonuçları

Numune	Boş kap Tartımı (g)	Numune+Kap Tartımı (g)	HyTemp miktarı (g)	HyTemp oranı (% ağırlık)
Numune 1	19,6750	19,7151	0,0401	1,9602
Numune 2	18,2146	18,2558	0,0412	1,9764

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, DOA ve HyTemp miktarlarında değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Bu da etil asetat/HyTemp oranının %5'e düşürülmesinin kaplama oranlarını etkilemediğini göstermiştir. Onuncu üretimde, 5 litre hacimli reaktör sistemi kullanıldığı için ürün kimyasal kompozisyonunun MIL-E-82875 [9] standardında tanımlanan sınır değerlere uygunluğunu doğrulamak için elde edilen PBXN-9 numunesinde yukarıda detaylandırılan DOA oranı, HyTemp oranının belirlenmesi analizleri yapılmıştır. 5 litre hacimli reaktörde yapılan ölçek büyütme çalışmalarının her birinde farklı HMX/su oranı uygulaması yapıldığından, her bir üretim sonrası yukarıda detaylandırılan DOA oranı, HyTemp oranının belirlenmesi analizleri yapılmıştır. 10, 11, ve 12. Üretimler sonucunda elde edilen PBXN-9 numunelerinde gerçekleştirilen kimyasal kompozisyon analizleri sonucunda elde edilen değerler Tablo 2.16'da verilmiştir.

Tablo 2.16. PBXN-9 (5 lt hacimli reaktör) ürünlerinde ekstrakte edilen madde miktarları sonuçları (çözücü: hekzan)

Üretimler	EEMM (DOA) oranı (% ağırlık)	HyTemp oranı (% Ağırlık)
10. Üretim	5,82	1,92
11. Üretim	5,78	1,99
12. Üretim	5,86	1,90

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, DOA ve HyTemp miktarlarında değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Bu da HMX/su dispersiyonundaki yapılan karışım oranı değişikliğinin, kaplama oranlarını etkilemediğini göstermiştir.

Yapılan tüm bu çalışmalar neticesinde, reaktör kapasitesinin etkin kullanımı ve reaktör doluluk oranının en fazla %70 olması koşulu da dikkate alındığında 12. üretimde elde edilen PBXN-9 miktarının hedeflenen kafile miktarına (500 g/kafile) uygun olduğu değerlendirilmiştir. Bu sebeple on ikinci üretimin çalışma şartlarına en uygun üretim olduğu tespit edilmiştir. Yapılacak olan tüm ürün karakterizasyon çalışmalarında on ikinci üretimde elde edilen PBXN-9 numunesi kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. PBXN-9 Ürün Karakterizasyon Çalışmaları ve Elde Edilen Sonuçlar

3.1.1. Dökme (bulk) yoğunluk değerinin belirlenmesi

PBXN-9 numunelerinde Dökme (Bulk) Yoğunluk değerinin belirlenmesi ölçümleri, MIL-STD-650 [26] standardında verilen Method 201.3 kullanılarak yapılmıştır. 50 gram PBXN-9 numunesi tartılmış ve 100 mL hacimli bir mezür içerisine, yaklaşık 6 cm yükseklikte sabitlenen bir huni yardımıyla aktarılmıştır. Dökme işleminin ardından orta sert bir zemin üzerine mezür vurularak boşlukların doldurulması sağlanmıştır. Boşlukların dolduğundan emin olduktan sonra mezür üzerindeki hacim değeri kaydedilmiştir. PBXN-9 numunesinin Dökme (Bulk) Yoğunluk değeri Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Dökme (Bulk) Yoğunluk} = \frac{W}{V} \tag{3.1}$$

W: Yoğunluk ölçümünde kullanılan PBXN-9 miktarı (g)

V: Mezürden okunan hacim değeri (mL)

MIL-STD-650 [26] standardında verilen Method 201.3 kullanılarak gerçekleştirilen Dökme (Bulk) Yoğunluk değerinin belirlenmesi ölçümü sonucunda, PBXN-9 ürününün (12. Üretim) Dökme (Bulk) Yoğunluk değeri 0,84 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün, literatürde PBXN-9 ürünü Dökme (Bulk)

Yoğunluk değeri için tanımlanan teknik istere (en az 0,80 g/cm^3) uygun olduğu belirlenmiştir.

3.1.2. Yoğunluk değerinin belirlenmesi

Preslenmiş PBXN-9 ürününün Yoğunluk değerinin belirlenmesi ölçümleri, MIL-E-81111B [13] ve MIL-E-82875 [9] standardlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk ölçümü için PBXN-9 ürününün pellet haline getirilmesi işlemi, MIL-E-81111B [13] standardında belirtilen prosedüre uygun olarak yapılmıştır.

MIL-E-81111B [13] standardında, her biri 2,5 gram olarak tartılmış 10 adet numunenin 30000 ± 500 PSI basınçta preslenerek pelet haline getirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Tez kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün (12. Üretim) preslenerek pellet haline getirilmesi işlemi Specac marka manuel pres (Şekil 3.1) kullanılarak yapılmıştır. 10 adet preslenmiş pelet hazırlamak için yaklaşık 2,5 gram 10 adet PBXN-9 numunesi tartılmıştır. Tartılan numuneler pelet basımı için pres için kullanılan silindirik die içine transfer edilmiştir. MIL-E-81111B [13] standardında belirtilen 30000 ± 500 PSI basınç değeri, kg/cm^2 değerine çevrilerek 2109,2 kg/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Tartımı yapılan 10 adet PBXN-9 numunesi preslenerek pellet formunda hazırlanmıştır. Pellet formundaki numunelerde (Şekil 3.2) dijital kumpas kullanılarak her bir pellet için yükseklik ve çap değerleri ölçülmüştür. Ölçüm sonrası, her bir pelet hassas terazi ile tartılmış ve tartım değeri kaydedilmiştir (Tablo 3.1) Ölçümler 21°C sıcaklıkdaki ortamda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Specac marka manuel pres

Tablo 3.1. Preslenerek hazırlanan PBXN-9 pelletlerinin ağırlık, çap ve yükseklik değerleri

Numune kodu	W (pelet ağırlığı, g)	d (pelet çapı) inches	h (pelet yüksekliği) inches
1	2,5023	0,5110	0,4295
2	2,5023	0,5110	0,4275
3	2,5040	0,5110	0,4295
4	2,5007	0,5110	0,4265
5	2,5008	0,5110	0,4275
6	2,5047	0,5110	0,4295
7	2,5093	0,5110	0,4295
8	2,5003	0,5110	0,4280
9	2,5058	0,5110	0,4285
10	2,4998	0,5110	0,4280
Ortalama	2,5028	0,5110	0,4284



Şekil 3.2. PBXN-9 Ürünlerinin presleme işlemi sonrası pelet formu

MIL-E-81111B [13] standardında tanımlanan ve Denklem (3.2) kullanılarak PBXN-9 ürününün (12. Üretim) pres yoğunluk değeri hesaplanmıştır.

$$\text{Yoğunluk} = \frac{0{,}0777\ x\ W_{ortalama}}{d^2_{ortalama}\ \text{x}\ h_{ortalama}} \qquad (3.2)$$

Formülde belirtilen semboller;

W: Pellet ağırlığı aritmetik ortalaması (g)

d: Pellet çapı aritmetik ortalaması (inch)

h: Pellet yüksekliği aritmetik ortalaması (inch)

şeklinde tanımlanmaktadır.

MIL-E-81111B [13] standardında verilen yöntem kullanılarak gerçekleştirilen yoğunluk değerinin belirlenmesi ölçümü sonucunda, PBXN-9 ürününün (12. Üretim) yoğunluk değeri 1,73 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün, MIL-E-82875 [9] standardında PBXN-9 ürünü pres yoğunluk değeri için tanımlanan teknik istere (en az 1,72 g/cm^3) uygun olduğu belirlenmiştir.

Preslenmiş PBXN-9 ürününün (12. Üretim) yoğunluk değerinin belirlenmesi ölçümleri, MIL-E-82875 [9] standardına belirtilen prosedür uygulanarak tekrarlanmıştır.

PBXN-9 ürününü (12. Üretim) MIL-E-81111B [13] standardında belirtildiği şekilde (yukarıda açıklanmıştır) preslenerek pellet haline getirilmiştir. Pellet formundaki numuneler tartılmış, tartım değerleri kaydedilmiştir (Tablo 3.2) 50 mL hacimli cam dereceli silindir içerisine 45 mL destile su transfer edilmiş ve dereceli silindir ve su toplam ağırlığı tartılmış, tartım değeri kaydedilmiştir. Dereceli silindir içerisine tartımı kaydedilmiş pellet ilave edilmiş, artan su seviyesi pastör pipeti kullanılarak toplam hacim 45 mL olacak şekilde azaltılmıştır. Pellet ve destile su içeren dereceli silindir tartılmış ve tartım değeri kaydedilmiştir. Dereceli silindir+destile su+pellet toplam ağırlığından, dereceli silindir+destile su ağırlığı çıkartılarak, pelletin sudaki ağırlığı hesaplanmıştır. Ölçümler 21°C sıcaklıkdaki ortamda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2. Preslenerek hazırlanan PBXN-9 pelletlerinin pellet ağırliği, dereceli silindir ağırlığı, su miktarı ve yoğunluk değerleri

Numune Sayısı	Pellet Ağırlığı (g)	Dereceli Silindir Ağırlığı (g)	Dereceli Silindir + Su (g)	Dereceli Silindir + Su + Pellet (g)	Yoğunluk (g/cm^3)
1	2,5018	82,6447	127,0386	128,1049	1,73
2	2,4993	82,6838	126,9240	127,9908	1,74
3	2,5033	82,6832	126,8256	127,9857	1,74
4	2,5002	82,6817	126,9177	128,0117	1,76
5	2,5001	82,6740	126,9270	128,0100	1,76
6	2,5041	82,6824	126,9109	128,0139	1,78
7	2,5085	82,6780	126,8357	127,9055	1,73
8	2,4998	82,6991	126,9105	128,0138	1,78
9	2,5052	82,6797	126,8833	127,9558	1,74
10	2,4987	82.8144	126,9217	127,9928	1,74

MIL-E-82875 [9] standardında tanımlanan ve Denklem (3.3) kullanılarak PBXN-9 ürününün (12. Üretim) pres yoğunluk değeri hesaplanmıştır.

$$\text{Yoğunluk} = \frac{W_a}{W_a - W_b}\ x\ D \qquad (3.3)$$

Formülde belirtilen semboller;

W_a: Pellet ağırlığı aritmetik ortalaması (g)

W_b: Pelletin su içindeki ağırlığı aritmetik ortalaması (g)

D: Ölçüm yapılan sıcaklıkta suyun yoğunluk değeri (g/cm^3)

şeklinde tanımlanmaktadır.

MIL-E-82875 [9] standardında verilen yöntem kullanılarak gerçekleştirilen yoğunluk değerinin belirlenmesi ölçümü sonucunda, PBXN-9 ürününün (12. Üretim) ortalama yoğunluk değeri 1,75 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün, MIL-E-82875 [9] standardında PBXN-9 ürünü pres yoğunluk değeri için tanımlanan teknik istere (en az 1,72 g/cm^3) uygun olduğu belirlenmiştir.

3.1.3. Nem değerinin belirlenmesi

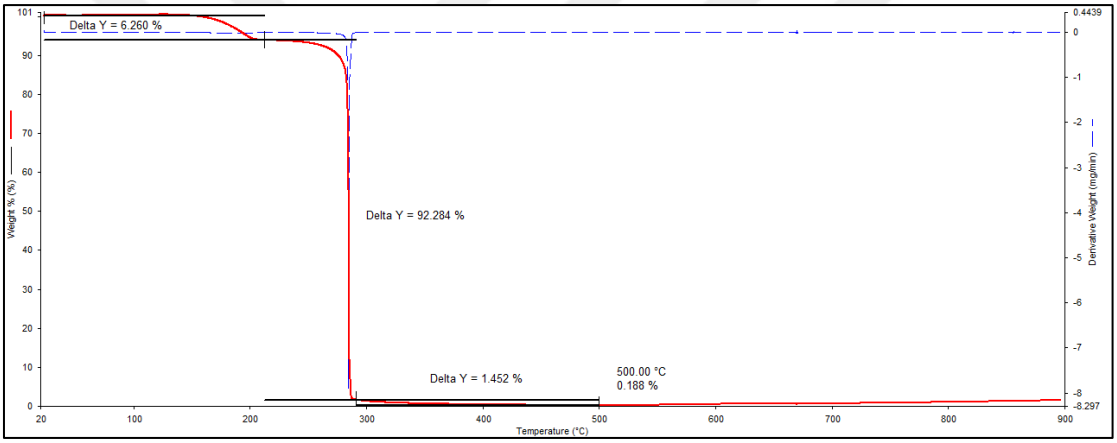
PBXN-9 numunelerinde nem değerinin belirlenmesi ölçümleri, Metrohm marka, 915 KF Ti-Touch model Karl Fisher Nem Tayin Cihazı kullanılarak yapılmıştır. (Şekil 2.6) Cihazın titrasyon kabı içine yaklaşık 50 mL susuz metanol eklenmiş, KF Cihazının elektrodunun metanol içerisinde olduğu kontrol edilmiştir. Titrasyon susuz metanol ortamında, Combi Titrant 5 Standardize edilmiş KF Titrasyon çözeltisi kullanılarak yapılmıştır.

Titratör kabına alınan susuz metanol için titrasyon işlemi yapılmış, titrasyon tamamlandıktan sonra, ölçüm yapılacak PBXN-9 numunesi, analitik terazi kullanılarak (1-2 g) özel tartım kabına tartım işlemi yapılmıştır. Tartılan numune, özel tartım kabı yardımıyla cihazın titrasyon kabının üst kısmından metanol içerisine eklenmiştir. Numunenin eklenmesi sonrası tartım kabı tekrar tartılmış, orijinal ağırlığı ile fark değeri hesaplanmış ve bu değer numune ağırlığı olarak kaydedilmiştir. Numune eklemesi sonrası titrasyon işlemi başlatılmış, cihazın ekranında görülen titrasyon sonu sarfiyatı kaydedilmiştir. KF cihazı tarafından otomatik olarak hesaplanan ve cihaz ekranından okunan numuneye ait nem değeri kaydedilmiştir. PBXN-9 ürününün (12. Üretim) ardışık olarak yapılan üç nem içeriği ölçüm sonucunun aritmetik ortalaması hesaplanmıştır.

ASTM-E-203 [17] standardında verilen yöntem kullanılarak gerçekleştirilen nem değerinin belirlenmesi ölçümü sonucunda, PBXN-9 ürününün (12. Üretim) nem değeri, ağırlıkça %0,03 olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün, MIL-E-82875 [9] standardında tanımlanan PBXN-9 ürünü nem değeri için tanımlanan teknik istere (en fazla %0,1) uygun olduğu belirlenmiştir.

3.1.4. Termal gravimetrik analiz

PBXN-9 ürününün (12. Üretim) Termal Gravimetrik analizi, Perkin Elmer marka TGA 8000 model cihazı (Şekil 2.11) kullanılarak, azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızı uygulanarak yapılmıştır. Ölçüm sonucunda elde edilen TGA Termogramı Şekil 3.3'de verilmiştir.

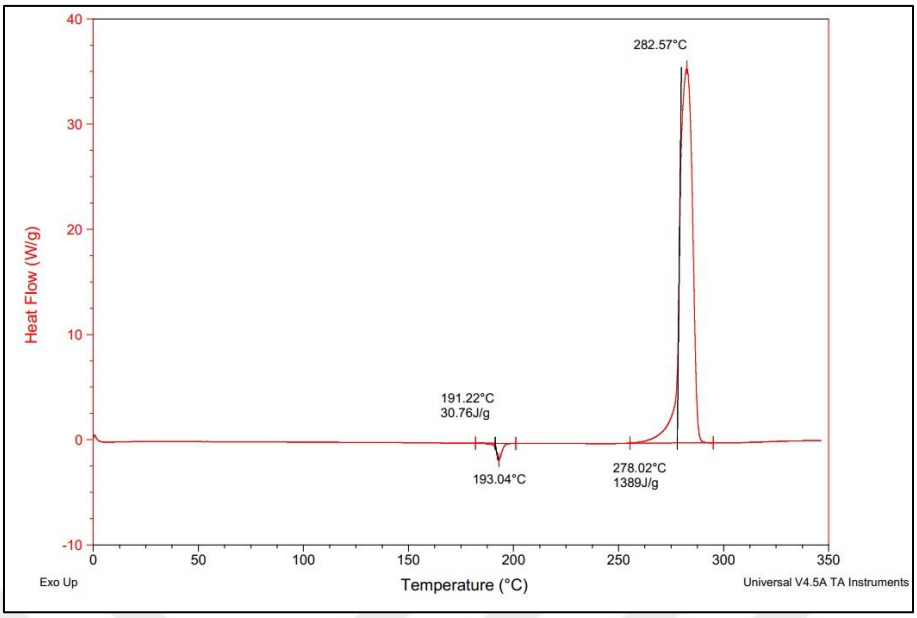


Şekil 3.3. PBXN-9 ürününün TGA termogramı

PBXN-9 ürününün (12. Üretim) TGA Termogramı incelendiğinde, 150-250°C sıcaklık aralığında gözlemlenen ağırlıkça %6,26 oranında ağırlık kaybının DOA hammaddesine, 250-350°C sıcaklık aralığında gözlemlenen ağırlıkça %92,28 oranında ağırlık kaybının HMX hammaddesine, 350-600°C sıcaklık aralığında gözlemlenen ağırlıkça %1,61 oranında ağırlık kaybının ise HyTemp 4454 hammaddesine ait olduğu tespit edilmiştir.

3.1.5. Termal bozunma sıcaklığının belirlenmesi

PBXN-9 ürününün (12. Üretim) Termal Bozunma Sıcaklığı ölçümü, TA Instrumets marka DSC Q2000 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter) cihazı (Şekil 2.15) kullanılarak, azot atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızında yapılmıştır. Elde edilen DSC Termogramı Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

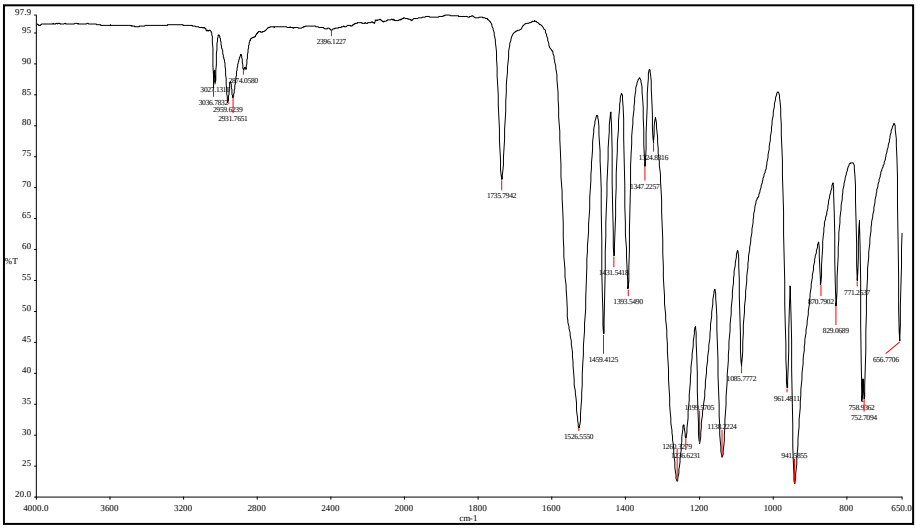


Şekil 3.4. PBXN-9 ürününün DSC termogramı

Şekil 3.4'de gösterildiği gibi PBXN-9 ürününün (12. Üretim) 282,57°C'de vermiş olduğu ekzotermik pik , ürünün termal bozunma sıcaklığını göstermektedir.

3.1.6. FTIR spektrofotometrik analiz

PBXN-9 ürününün (12. Üretim) FT-IR Spektrofotometrik Analizi Perkin Elmer Marka FT-IR Spectrometer Frontier Model Cihaz (Şekil 2.2) kullanılarak yapılmıştır. PBXN-9 ürünü KBr ile karıştırılarak preslenmiş ve pellet formunda hazırlanan numunenin FTIR Spektrumu alınmıştır (Şekil 3.5).

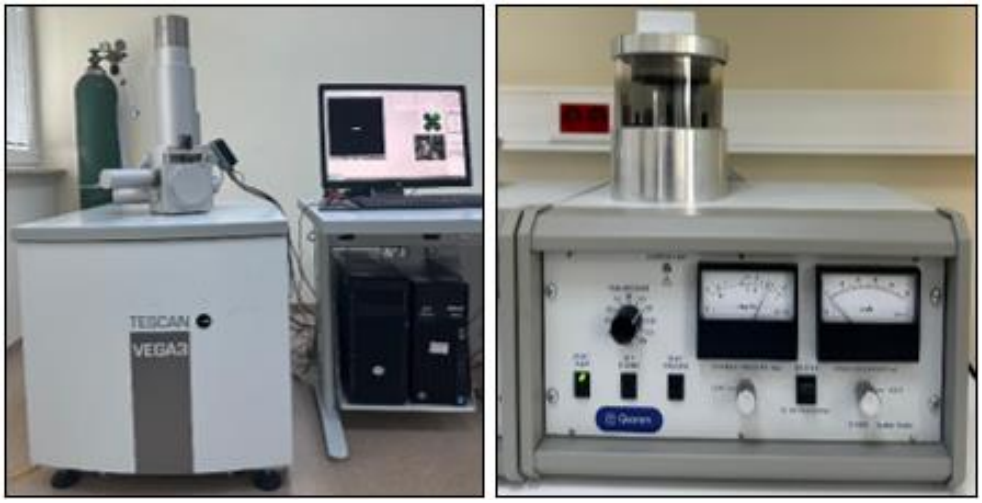


Şekil 3.5. PBXN-9 ürünün FT-IR spektrumu

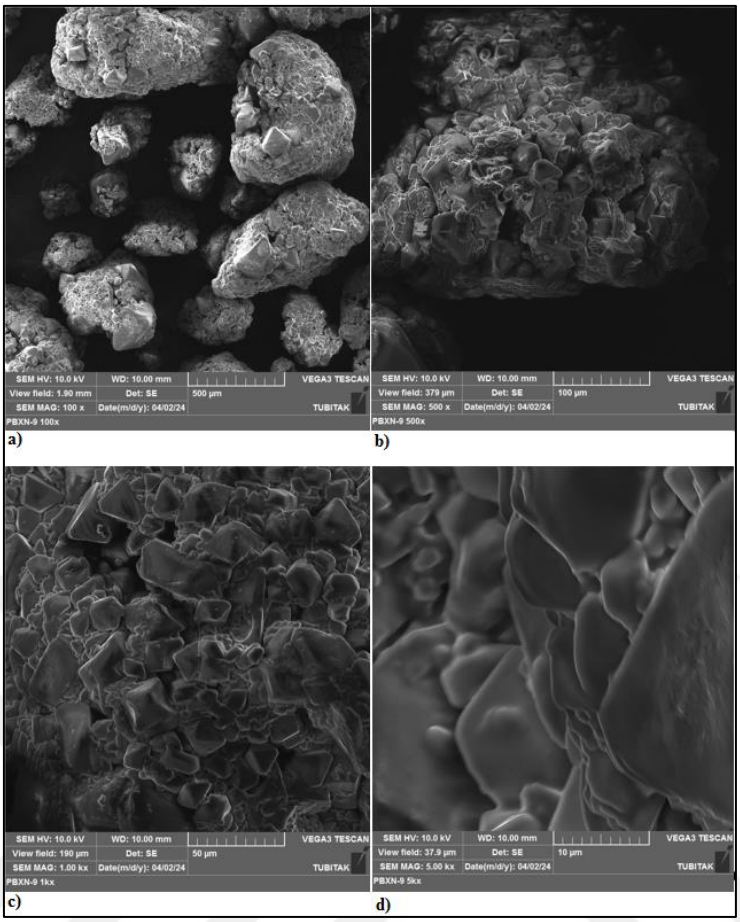
PBXN-9 ürünü kimyasal kompozisyonunda ağırlıklı olarak HMX mevcut olduğundan, Bölüm 2.3.3.3.'de verilen HMX FTIR Spektrofotometrik Analiz kapsamında tanımlanan HMX'e ait absorpsiyon piklerinin PBXN-9 ürününün FT-IR spektrumunda da varlığı kontrol edilmiştir. Bu piklere ek olarak; 1735 cm^{-1}, 2931 cm^{-1} ve 2959 cm^{-1}'de DOA hammaddesine ait pikler görülmüştür.

3.1.7. Tanecik yüzeyi morfolojik özelliklerinin incelenmesi

Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan PBXN-9 numunesinin (12. Üretim) tanecik yüzeyi morfolojik yapısı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tescan marka Vega 3 model SEM cihazı (Şekil 3.6) kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Tescan marka vega 3 model SEM cihazı



Şekil 3.7. PBXN-9 ürününün SEM görüntüleri, a) 100x, b) 500x, c) 1kx, d) 5kx

PBXN-9 numunesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülerinden, HMX tanecik yüzeyinin kaplanmış olduğu, PBXN-9 taneciklerinde yüzey pürüzlülüğü olduğu görülmüştür.

3.1.8. Darbe hassasiyeti değerinin belirlenmesi

Bölüm 3.1.8'de detaylandırılan Darbe Hassasiyeti ölçüm metodu (STANAG 4489 [14]) uygulanarak, PBXN-9 ürünün (12. Üretim) darbe hassasiyeti değeri belirlenmiş, test sonucu Şekil 3.8'de verilmiştir.

Level No	Hi [log]	Hi [cm]	Step i	Trial No 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
0	1,00	10,0																															
1	1,05	11,2																															
2	1,10	12,6																															
3	1,15	14,1																															
4	1,20	15,8																															
5	1,25	17,8																															
6	1,30	20,0																															
7	1,35	22,4																															
8	1,40	25,1																															
9	1,45	28,2												o				o											o				
10	1,50	31,6							o				x		o		x		o				o						x		o		
11	1,55	35,5				o		x		o		x				x				o		x		o				x				o	
12	1,60	39,8			x		x				x										x				o		x						x
13	1,65	44,7		x																						x							
14	1,70	50,1																															
15	1,75	56,2																															
16	1,80	63,1																															
17	1,85	70,8																															
18	1,90	79,4																															
19	1,95	89,1																															
20	2,00	####																															

N^+	N^-
16	14

C	N
1,45	14

A	B
18	34

$H(50\%) = 10^{M} = 10^{C+D(A/N\pm0.5)}$ 34,6 cm 17,3 J

Std. deviation$\sigma = 10^{S} = 10^{1.62*D[(NB-A^2)/N^2]+0.0}$ = 1,2 cm 0,6 J

Validity check S_i = 1,30 VALID

Note, the result is valid if $0.5 \leq S/D \leq 2.0$

Şekil 3.8. Darbe hassasiyeti (impact sensivitiy) test sonucu



Şekil 3.9. Patlama reaksiyonu pozitif olan kılavuz halka ve silindir

STANAG 4489 [14] standardında verilen yöntem kullanılarak gerçekleştirilen Darbe Hassasiyeti ölçümü sonucunda, PBXN-9 ürününün (12. Üretim) Darbe Hassasiyeti değeri 17,3 J olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün, MIL-E-82875 [9] standardında PBXN-9 ürünü Darbe Hassasiyeti değeri için "RDX ürününden yüksek" olması gerektiği belirtilmiştir. RDX ticari ürününün Darbe Hassasiyeti değeri ile ilgili yapılan literatür araştırmaları sonucunda uygulanan üretim prosesine bağlı olarak 5-7,5 J aralığında olduğu tespit edilmiştir [28]. Tez kapsamında hazırlanan PBXN-9 ürününün (12. Üretim) Darbe Hassasiyeti değerinin RDX ticari ürününün Darbe Hassasiyeti değerinden yüksek olduğu belirlenmiştir.

3.1.9. Sürtünme hassasiyeti değerinin belirlenmesi

Bölüm 3.1.9.'da detaylandırılan Sürtünme Hassasiyeti ölçüm metodu (STANAG 4487 [15]) uygulanarak, PBXN-9 ürünün (12. Üretim) Sürtünme Hassasiyeti değeri belirlenmiş, test sonucu Şekil 3.10'da verilmiştir.

Wt/ Pos [cm]	Force [N]	Step No.	Trial No																												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
3-2	24																														
4-4	48																														
5-5	72																														
6-4	96																														
6-6	120																														
7-5	144	0														O								O		O					
8-3	168	1	O		O		O								X		O		O				X		X		O			O	
8-4	192	2		X		X		O		O		O		X				X		O		X						O		X	O
8-5	216	3							X		X		X								X								X			
8-6	240																														

N^+	N^-			
14	16			
C	N	D		
144	14	24		
A	B			
30	72			

Mean M (50%) = C+D(A/N±0.5) = 183,4 N

Standard deviation S = 1.62*D[((NB-A^2)/N^2)+0.029] = 22,6 N

Validity check S/D = 0,94 VALID

Note:the result is valid if 0.5 ≤ S/D ≤ 2.0

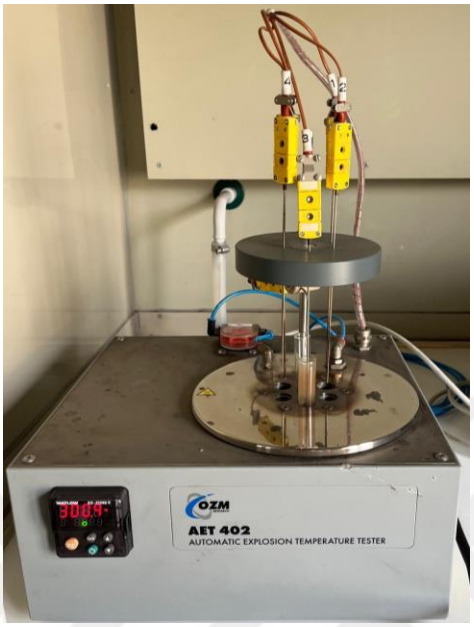
Şekil 3.10. Sürtünme hassasiyeti (friction sensitivity) test sonucu

Şekil 3.10'da, hesaplama yöntemi ve PBXN-9 numunesinin sürtünme hassasiyeti ölçüm sonucu gösterilmiştir. Şekil 3.10'daki verilere göre PBXN-9 ürününün (12. Üretim) sürtünme hassasiyeti değeri 183,4N olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında hammadde olarak kullanılan HMX Class 1 ürününde ölçülen sürtünme hassasiyeti ölçüm sonucu (160,8 N) ile PBXN-9 numunesinin sürtünme hassasiyeti ölçüm sonucu karşılaştırıldığında, PBXN-9 ürününün, üretimde kullanılan HMX Class 1' e göre daha duyarsız olduğu ve üretim aşamasında kaplama prosesinin etkin uygulandığı sonucuna varılmıştır.

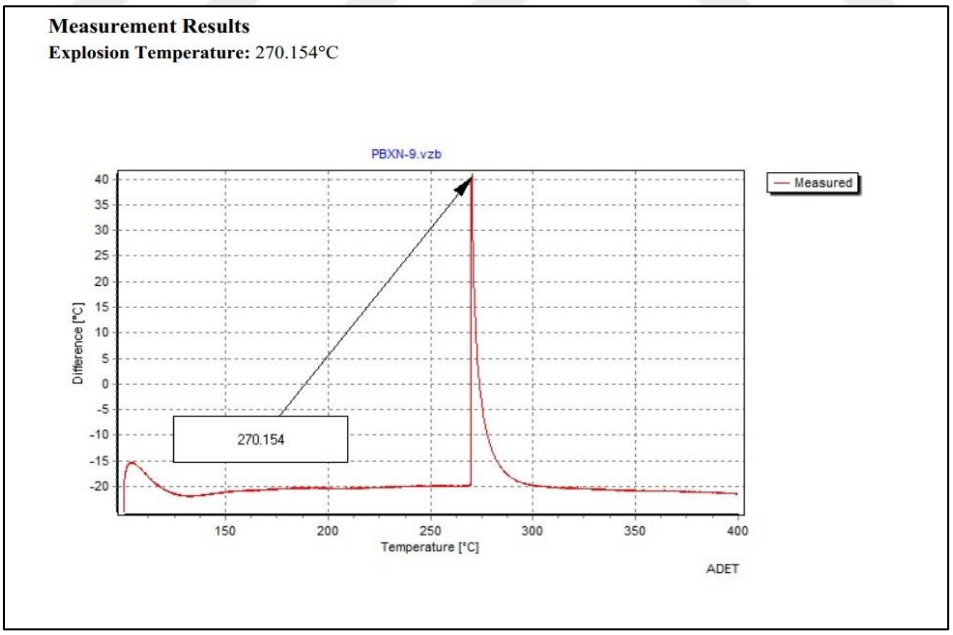
3.1.10. Otomatik patlama sıcaklığı değerinin belirlenmesi

PBXN-9 numunesinin (12. Üretim) Otomatik Patlama Sıcaklığı değerinin belirlenmesi ölçümleri, AET 402 Automatic Explosion Temperature Tester cihazı (Şekil 3.11) kullanılarak yapılmıştır. PBXN-9 numunesinden yaklaşık 25 mg numune tartılıp test tüpünün içine aktarılmış, numunenin bulunduğu tüp, cihazın fırın bölümündeki numune için tanımlanan alana yerleştirilmiştir. Tüpün serbest kalması için cihazın 100°C'ye ısıtılması gerekmektedir. Sıcaklık 100°C'ye ulaştıktan sonra, cihazın bağlı olduğu bilgisayar üzerindeki uygulamadan, metot olarak 5°C/dak. ısıtma hızı seçilmiş ve tartım

miktarı yazılmıştır. PBXN-9 numunesi için 100-400°C sıcaklık aralığında 5°C/dak. ısıtma hızında ölçüm başlatılmıştır. Ölçüm sonunda cihazın bağlı olduğu bilgisayar ekranındaki grafikten numunenin otomatik patlama sıcaklığı değeri belirlenmiştir.



Şekil 3.11. AET 402 automatic explosion temperature tester cihazı



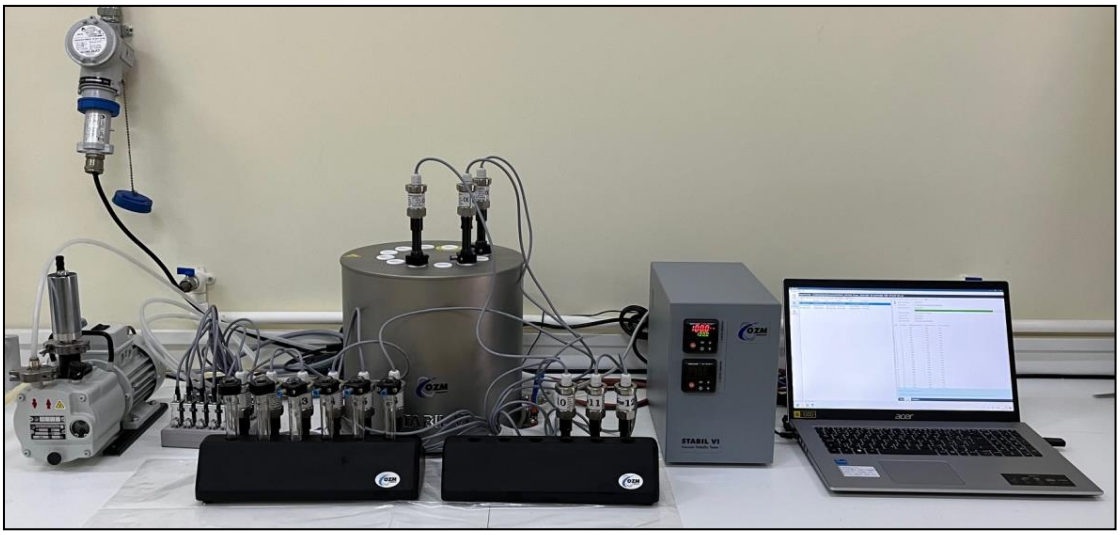
Şekil 3.12. PBXN-9 numunesinin otomatik patlama sıcaklık ölçüm sonucu

Şekil 3.12'de PBXN-9 numunesinin otomatik patlama sıcaklığı değeri 270,154°C olarak gösterilmektedir.

3.1.11. Vakum termal kararlılık değerinin belirlenmesi

Vakum Stabilite Testi (VTS), tek veya çift bazlı yakıtların, roket yakıtları gibi diğer itici yakıtların, piroteknik karışımların, yüksek güçte patlayıcıların, tehlikeli kimyasalların, enerjetik polimerlerin, bağlayıcıların risk ve güvenlik yönetimi için yaygın olarak kullanılır. Bu test güvenli üretim, kullanım ve imha için gereklidir [29]. Vakum termal stabilite testi, ürünün kullanım ömrünü ve uygun saklama koşullarını belirlemek için kullanılır. Kimyasal stabilite, bir maddenin kimyasal özelliklerinin olabildiğince uzun süre belirlenmiş kriterlerde tutulabilme yeteneğidir [30]. Depolama sıcaklıklarında çift bazlı roket yakıtlarında oluşabilecek bozunma sonucu çift bazlı roket yakıtların kendiliğinden yanmasına yol açabilir. Bu tarz durumların önlenebilmesi ve tedbir alınabilmesi için vakum termal stabilite testi büyük önem taşımaktadır. Depolanma ortamında dayanıklılığı gösteren verileri hızlı şekilde elde etmek büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple testler yüksek sıcaklıklarda yapılır. Vakum stabilite yöntemi, sabit bir sıcaklık boyunca ortaya çıkan gaz miktarlarını belirler. Yöntemin doğası sebebiyle kararsız olan bileşiklerin belirlenmesinin yanı sıra, bileşiklerin saf olup olmadığını da göstermekte yardımcı olur [30].

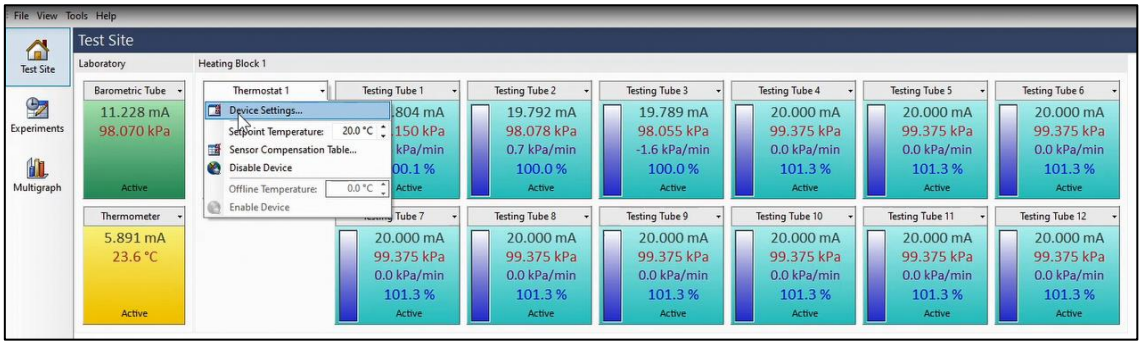
Bu tez çalışmasında PBXN-9 ürünü için Vakum termal kararlılık testi, STANAG 4556 [16] (Procedure 2A) standardının Patlayıcılar bölümündeki Vakum Kararlılık Testi'nde verilen yöntem uygulanarak gerçekleştirilmiştir. VTS ölçümü OZM marka Stabil VI Vacuum Stability Tester cihazı (Şekil 3.13) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sıcaklıkları 80°C, 90°C, 100°C ve 110°C olacak şekilde planlama yapılmıştır. Her bir testin süresi 48 saat ve test için gerekli olan numune miktarı 5,0 ± 0,01 gram olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.13. OZM marka stabil vı vacuum stability tester cihazı

PBXN-9 ürünün vakum termal kararlılığını ölçmek için her bir sıcaklıkta 3 adet örnek hazırlanıp aynı anda çalıştırılmıştır. Cihazın hazırlık aşamasında Şekil 3.14'te gösterilen arayüzde Testing Tube 1,2 ve 3 için uygun vakum değerinde (0,67 kPa'ın altında) olacak şekilde sabitlenmesi beklenmiştir. Sabitlenen vakumun ardından cihaz istenilen sıcaklık değerinde 48 saat boyunca çalışmak üzere başlatılmıştır.

Bu aşamalar 4 farklı sıcaklık değerleri için (80°C, 90°C, 100°C ve 110°C) tek tek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.14. OZM marka stabil VI vacuum stability tester arayüzü

VTS testinin sonucunda elde edilen gaz salınım değerleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3. VTS sonuçları

Sıcaklık (°C)	80	90	100	110
Gaz Salınım Hacmi (cm^3/g)	0,020	0,025	0,040	0,060

STANAG 4556 [16] standardında verilen yöntem kullanılarak gerçekleştirilen VTS ölçümleri sonucunda, PBXN-9 ürününün (12. Üretim) VTS değeri, uygulanan sıcaklık değerine bağlı olarak 0,020-0,060 cm^3/g aralığında olduğu belirlenmiştir. Tez kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün, MIL-E-82875 [9] standardında PBXN-9 ürününün 100°C sıcaklıkta 24 saat süre için tanımlanan VTS teknik istere (en fazla 0,5 mL/g) uygun olduğu belirlenmiştir.

3.1.12. Elektrostatik boşalma hassasiyeti değerinin belirlenmesi

Enerjetik malzemelerin ayrışma reaksiyonu, darbe, sürtünme, ısı, statik sıkıştırma ve elektrik kıvılcımı gibi çeşitli dış uyaranlarla tetiklenebilir. Elektrostatik kıvılcım hem yoğunlaştırılmış hem de gaz halindeki yanıcı maddeler için yaygın bir tutuşma uyarıcısıdır. Yanıcı gazların elektrostatik deşarjla ateşlenmesi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elektrik kıvılcımına duyarlılık, patlayıcıların, özellikle de birincil patlayıcıların ve roket yakıtların da önemli bir özelliğidir.

Elektrostatik boşalmanın (ESD) muhtemelen en yaygın şekli, statik elektrik alan kuvveti yaklaşık 4-30 kV/cm'yi (yani havanın dielektrik alan kuvveti) aştığında ortaya çıkan kıvılcımdır. Bazı elektronik cihazlar 0,082 mJ kadar küçük, görünmez ESD eşik enerjilerinden zarar görebilir. Görünmez ESD formları aynı zamanda enerjetik bir malzemeyi tutuşturmak için yeterli enerjiyi de sağlayabilir. Enerjetik malzemelerin elektrostatik boşalma hassasiyetini anlamak giderek önem kazanmaktadır. Aslında ESD, toz, gıda ve tekstil tozları gibi maddelerin yanı sıra patlayıcıların tutuşmasının ana nedenidir.

Bir malzemenin elektriksel direncinin, iletkenliğiyle ters bir ilişki içinde olduğu unutulmamalıdır. Bu özellikler, belirli bir malzemenin yükü ne kadar iyi dağıtacağını tanımlar. Karışımların elektriksel iletkenliği, katkı maddeleri veya yabancı maddeler eklenerek değiştirilebilir. Örneğin, epoksi kaplamalarda elektrik iletkenliğini arttırmak için metalik dolgu maddesi olarak alüminyum (Al) eklenir, çimento hamuruna silis dumanı (ince taneli SiO_2 parçacıkları) eklenerek elektriksel iletkenliği azaltılır ve bu da korozyon direncinin artmasına neden olur. Benzer şekilde katkı maddeleri de enerjetik malzemelerin ESD hassasiyetini etkiler. Elektronlar, çekirdeğin pozitif yükünün elektriksel çekimi nedeniyle atom yapısında tutulur. Genel olarak, en dıştaki elektronlar atom yapısında içteki elektronlara göre daha az sıkı tutulur. Elektrifikasyonun

üretilmesinde rol oynayan dış kuvvetlerin, çekirdeğe güvenli bir şekilde bağlı olan protonları etkileyemeyeceği açıktır. İki uygun malzeme yakın temasa getirildiğinde gevşek tutulan elektronların bir kısmı bir malzemeden diğerine aktarılabilir. Yığın halindeki moleküller durumunda, moleküller arası ve/veya molekül içi etkileşimler, vakumdaki serbest molekülle karşılaştırıldığında moleküler yörünge enerjilerini etkiler. Tüm bu etkileşimler direnci, dielektrik sabitini, polarize edilebilirliği vb. etkiler, dolayısıyla malzemenin ESD karakteri değişir.

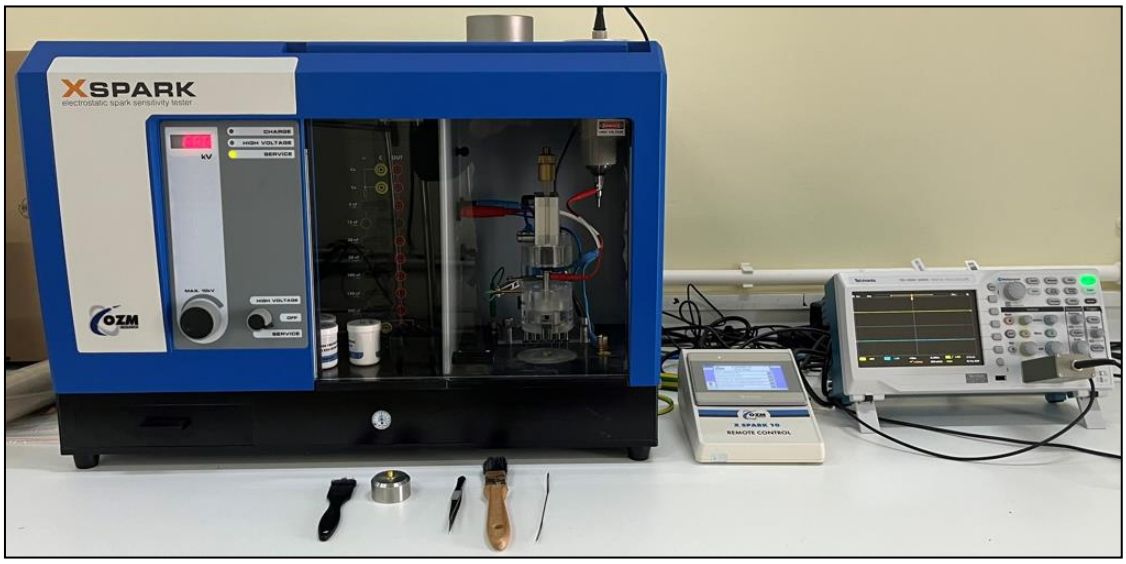
Her nesne, malzemedeki elektronların bir sonucu olarak doğal bir elektrik alanına sahiptir. Buna iletken ve iletken olmayan malzemeler de dahildir. Yalıtılmış nesnelerin etrafındaki elektrik alanı, fiziksel olarak bağlı veya temas halinde olan iki nesnenin etrafındaki elektrik alanından farklıdır. Birbirine bağlı iki nesne aniden ayrıldığında, başlangıçtaki elektrik alanı değişir ve elektronların yeni bir elektrik alanı oluşturmak için kendilerini yeniden dağıtmaları gerekir. Her iki nesne de iletkense elektronlar, nesneler ayrılırken nesneler arasında hızlı/serbestçe hareket edebilir. Farklı elektriksel potansiyellere sahip iletkenler arasında kıvılcım boşalmaları meydana gelebilir. Kıvılcım, depolanan enerjinin hızlı bir şekilde aktarıldığı (bazen ses ve/veya ışıkla, bazen de sessiz deşarjın meydana geldiği) iyonizasyon yolu biçiminde iki iletken arasındaki boşluktan sızan ayrı bir deşarjdır. Kıvılcım, bu boşluğun belirli bir noktasında yüksek alan gücüne ulaşıldığında tetiklenir. Ayrıca, deşarjın bu boşluktan geçebilmesi için elektrotlar arasındaki tüm boşlukta yeterince yüksek bir alan kuvveti gerekir. Bu nedenle elektrotlar arasında homojen bir elektrik alanı önemli bir gerekliliktir. Bir malzeme (genellikle katı) kendi elektrik alanında dielektrik malzeme gibi davranır ve alan kuvveti yeterli olduğunda kıvılcım oluşumu ve malzemenin parçalanması meydana gelir. Dielektriklerin parçalanmasının fiziksel şekli farklı durumlarda büyük ölçüde değişebilir [31].

ESD testi, birincil patlayıcılar ile ilişkili elektrostatik tehlikelerin önemli bir ölçümünü sağlayabilir. Bu testin gerçekleştirilmesi basit bir işlem gibi görünmesine rağmen, çok sayıda değişken olmasından dolayı sonuçların niceliksel olarak yorumlanmasını zorlaştırmaktadır. Elektrik devresi, kıvılcım aralığı-patlayıcı geometrisi, ortam koşulları ve tabii ki patlayıcının doğası test sonuçlarının yorumlanmasında önemli roller oynamaktadır.

Sonuç olarak; standart hassasiyet testlerinin, birincil patlayıcıların gerçek hassasiyetlerini

doğru şekilde yansıtıp yansıtmadığının belirlenmesinde önemli bir ihtiyaç vardır ve birincil patlayıcıların çok çeşitli koşullardaki gerçek hassasiyetlerini belirlemek için göreceli bir hassasiyet testinin gerçekten kullanılıp kullanılamayacağının kararının verilmesi gerekmektedir [32].

Bu çalışmada, PBXN-9 ürününün elektrostatik boşalma hassasiyeti değerinin hesaplanması için XSPARK Elektrostatik Kıvılcım Hassasiyeti Test Cihazı (Şekil 3.15) kullanılmıştır.



Şekil 3.15. XSPARK elektrostatik kıvılcım hassasiyeti test cihazı

Yapılan testin sonucunda elde edilen sonuçlar MIL-STD-1751A [33] Metot 1032'deki uygun prosedüre göre değerlendirilmiştir. Polarite ve kapasitör seçimi yapılarak belirlenen enerji seviyelerinde ateşleme yapılmıştır. Pozitif reaksiyon görüldüğünde, voltaj ve kapasitör değeri değiştirilerek bir alt seviyedeki enerjiye geçilmiş ve tekrar ateşleme yapılmıştır. Negatif reaksiyonun 5 kez art arda elde edildiği enerji seviyesi tespit edilerek sonuç MiliJoule birimi cinsinden hesaplanmıştır.

Tablo 3.4. XSPARK elektrostatik kıvılcım hassasiyeti testi hesaplaması

Trial	Voltage (kV)	Capacity (nF)	Result (+/-)	Notice
1	3,50	50	+	Şiddetli ses-ışık (referansa göre)
2	3,50	50	+	Şiddetli ses-ışık (referansa göre)
3	3,25	50	+	Şiddetli ses-ışık (referansa göre)
4	3,25	50	+	Şiddetli ses-ışık (referansa göre)
5	3,00	50	+	Şiddetli ses-ışık (referansa göre)

Tablo 3.4. devam

6	2,50	50	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
7	2,50	50	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
8	2,50	50	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
9	2,50	50	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
10	2,50	50	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
11	3,00	50	+	Hafif şiddetli ses-ışık
12	3,00	50	+	Hafif şiddetli ses-ışık
13	3,00	50	+	Hafif şiddetli ses-ışık
14	2,75	50	+	Hafif şiddetli ses-ışık
15	2,50	50	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
16	2,75	50	+	Hafif şiddetli ses-ışık
17	2,75	50	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
18	2,90	50	+	Hafif şiddetli ses-ışık
19	2,75	50	+	Hafif şiddetli ses-ışık
20	2,50	50	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
21	10,00	15	+	Hafif şiddetli ses-ışık
22	8,00	15	+	Hafif şiddetli ses-ışık
23	5,00	15	+	Hafif şiddetli ses-ışık
24	4,50	15	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
25	4,50	15	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
26	4,50	15	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
27	4,50	15	-	Ses-ışık referansla aynı şiddette
28	4,50	15	-	**$E=1/2.c.V^2$, E=152 mJ**

Tablo 3.4'te elektrostatik boşalma hassasiyeti testi hesaplaması için veriler yer almaktadır. 23 ve 28'inci ölçümler arasında beş adet negatif sonuç alınmıştır.

$$E = \frac{1}{2} c.V^2 \tag{3.4}$$

Bu negatif sonuçlara istinaden Denklem (3.4) kullanılarak PBXN-9 ürününün ESD değerinin 152 mJ olduğu tespit edilmiştir.

3.1.13. Raf ömrü değerinin belirlenmesi

Tez kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün Raf Ömrü değeri, ASTM E 2890 [34] standardına uygun ve Kissinger yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Raf ömrü değerinin belirlenmesi çalışmalarında Hitachi Exstar Marka, SII TG/DTA 7300 model cihazı (Şekil 3.16) kullanılmıştır. PBXN-9 numunesinin ısıtma hızı: 4°C/dk, 6°C/dk, 8°C/dk, 10°C/dk olarak belirlenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG/DTA termogramlarındaki

ekzotermik pik maksimum değerleri, PBXN-9 numunesinin Termal Bozunma Sıcaklığı olarak kaydedilmiştir. Dört farklı ısıtma hızı (β,°C/dak.) için TG/DTA termogramından belirlenen termal bozunma sıcaklığı değerleri, raf ömrü belirleme hesaplamaları için kaydedilmiştir. Termal bozunma sıcaklığı değerleri 1/T cinsinden hesaplanarak x ekseni, ısıtma hızı değerleri ise Ln(β/T^2) cinsinden hesaplanarak y eksenine tanımlanarak grafik çizilmiştir. Hesaplama sırasında tüm sıcaklık değerleri Kelvin cinsine çevrilmiştir. Çizilen grafikte elde edilen doğru üzerinden eğim (-Ea/R) ve intersepti (lnZ) bulunmuştur.



Şekil 3.16. Hitachi exstar marka, SII TG/DTA 7300 model cihazı

$$Ea = R\frac{\mathrm{d}\ln(\frac{\beta}{T_2})}{d\ 1/T} \tag{3.5}$$

Denklem (3.5) kullanılarak gaz sabiti (R=8.314 J/mol.K) ve bulunan eğim değerinden aktivasyon enerjisi (Ea) 266929,284 J/mol hesaplanmış ve hesaplanan değer ise 267 kJ/mol'e çevrilmiştir. Termal bozunma sıcaklığı değeri (x ekseni) ve ısıtma hızı değeri (y ekseni) grafiğinden elde edilen lnZ değeri kullanılarak Z faktörü hesaplanmıştır. 298,15 K için termal bozunma reaksiyonu hız sabiti (k),

$$k = Zexp(\frac{-Ea}{RT}) \tag{3.6}$$

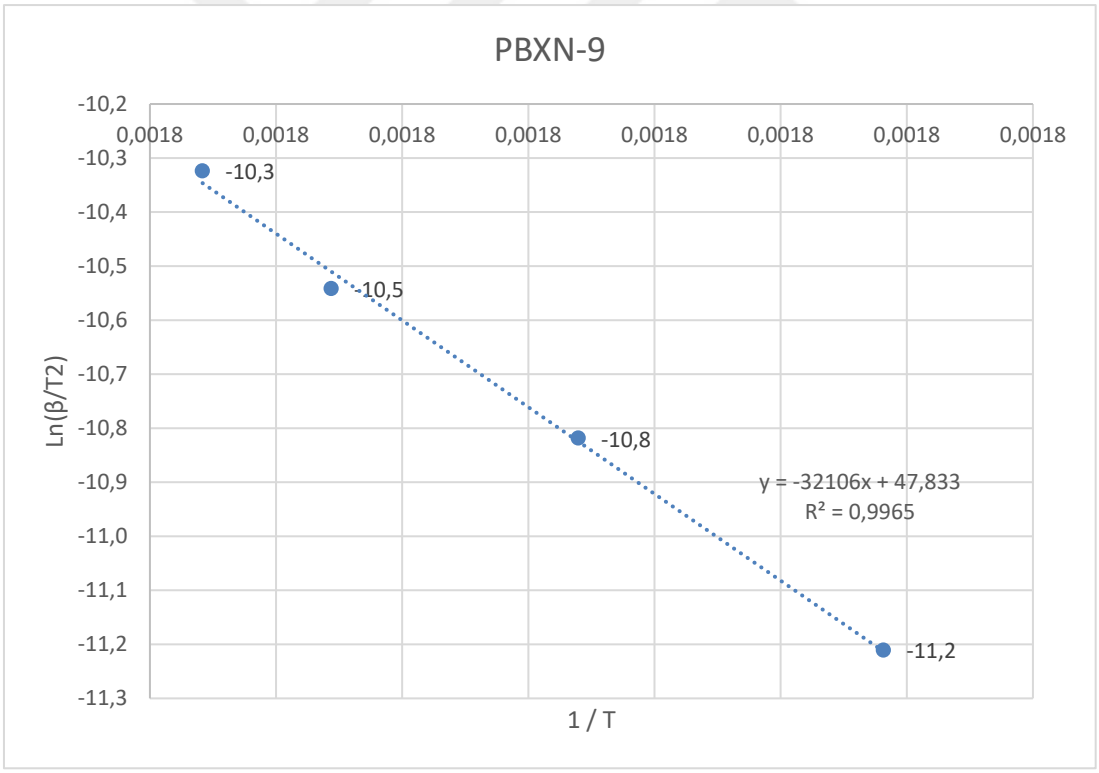
Denklem (3.6) kullanılarak hesaplanmıştır. 298,15 K sıcaklıkta, ağırlıkça %1 termal bozunmanın gerçekleşebileceği süre,

$$t_{\%1} = \frac{0{,}01005}{k} \qquad (3.7)$$

Denklem (3.7) kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 3.5'te verilen hesaplama işleminde, 25˚C için hesaplanan t(yıl) değeri, PBXN-9 numunesinde ağırlıkça %1'lik termal bozunmanın gerçekleşebileceği süre (raf ömrü) >30 yıl olarak kaydedilmiştir. Yapılan literatür araştırmalarında Ea değerinin 170 kJ/mol yüksek olması durumunda ilgili ürünün raf ömrünün >30 yıl olarak ifade edileceği bildirilmiştir [35].

Tablo 3.5. Raf ömrü hesaplaması için gerekli olan veriler

Isıtma Hızı β (°C/min)	T_{maks} (°C)	β/T^2	ln (β/T^2)	T [K]	T^2	1/T [K]
4	270,6	1,35289E-05	-11,2	543,8	295664,1	0,0018
6	274,2	2,00272E-05	-10,8	547,4	299592,0	0,0018
8	277,2	2,64175E-05	-10,5	550,3	302830,1	0,0018
10	278,7	3,28366E-05	-10,3	551,9	304538,4	0,0018



Şekil 3.17. Kissinger yöntemi veri grafiği

3.2. PBXN-9 ürününün Depolama Koşullarının İrdelenmesi

3.2.1. Nem absorplama kapasitesinin belirlenmesi

Tez kapsamında hazırlanan PBXN-9 ürününün depolama koşullarının belirlenmesi amacıyla, ortam bağıl nem değerinin ürün kalitesine etkisi incelenmiştir. PBXN-9 ürünü 25°C sıcaklıkta %50 ve %90 bağıl nem ortamlarında şartlandırma çalışmaları yapılmıştır. Şartlandırma çalışmalarının yapıldığı Angelantoni-ACS marka DY250C model İklimlendirme Kabini Şekil 3.18'de görülmektedir.

Bağıl nem ortamında şartlandırma çalışmalarında kullanılan PBXN-9 numuneleri, şartlandırma öncesi 105°C sıcaklıkdaki vakum etüvünde 2 saat kurutulmuş, kurutma sonrası numuneler desikatör içerisine alınmış ve oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Nem absorplama kapasitesinin belirlenmesi çalışması için kullanılacak cam petri kabı şartlandırma öncesi 105°C sıcaklıkdaki vakum etüvünde 2 saat kurutulmuş, kurutma sonrası desikatör içerisine alınmış ve oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Petri kabı kodlanmış, boş olarak tartılmış ve tartım değerleri kaydedilmiştir. Petri kabı içine yaklaşık 10 g PBXN-9 numunesi hassas olarak tartılmış, tartım değerleri kaydedilmiş ve İklimlendirme Kabini içerisine yerleştirilmiştir. İklimlendirme kabini kontrol panelinden, uygulanacak bağıl nem değeri (%50 ve %75) ve sıcaklık değeri (25°C) set edilmiştir. İklimlendirme paneli içerisine, Bağıl nem/Sıcaklık ölçer yerleştirilmiştir.

Şartlandırma çalışmasının başlangıç zamanı kaydedilmiş ve her 24 saat sonunda numune İklimlendirme Kabininden çıkartılmış ve hassas olarak tartılmıştır. Tartım değerinden, t0 anındaki tartım değeri çıkartılarak, PBXN-9 numunesinin absorpladığı nem değeri hesaplanmıştır. 7 gün süresince şartlandırma çalışmasına devam edilmiştir. %50 Bağıl nem ve %75 Bağıl nem ortamlarında şartlandırılan PBXN-9 numunelerinin ağırlık değerleri Tablo 3.6' da nem absorplama kapasiteleri Tablo 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.18. Angelantoni-ACS marka DY250C model iklimlendirme kabini

Tablo 3.6. PBXN-9 numunelerin günlük ağırlık ölçümleri

Şartlandırma süresi	25 °C, % 50 Nem ortamında şartlandırılan PBXN-9 tartım değeri (gr)	25 °C, % 75 Nem ortamında şartlandırılan PBXN-9 tartım değeri (gr)
1.gün	2,0710	2,0175
2.gün	2,0714	2,0176
3.gün	2,0714	2,0176
4.gün	2,0714	2,0179
5.gün	2,0714	2,0178
6.gün	2,0713	2,0178
7.gün	2,0714	2,0177

Tablo 3.7. PBXN-9 numunelerin nem absorplama kapasiteleri

Şartlandırma süresi	25 °C, %50 Nem ortamında şartlandırılan PBXN-9 Nem Absorplama Kapasitesi (%Ağırlık)	25 °C, %75 Nem ortamında şartlandırılan PBXN-9 Nem Absorplama Kapasitesi (%Ağırlık)
1.gün	0,0096	0,0247
2.gün	0,0289	0,0297
3.gün	0,0289	0,0297
4.gün	0,0289	0,0446
5.gün	0,0289	0,0396
6.gün	0,0241	0,0396
7.gün	0,0289	0,0347

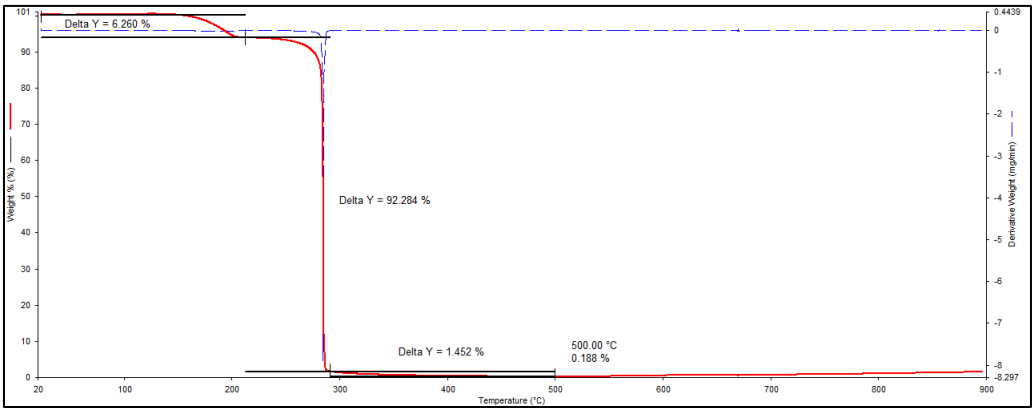
Yapılan hesaplamalar sonucunda PBXN-9 numunesinin her iki bağıl nem ortamında, 25°C sıcaklıkta nem absoprlama kapasitesinin ağırlıkça %0,009-0044 aralığında olduğu belirlenmiş, PBXN-9 ürününün ortam neminden olumsuz etkilenmediği sonucuna varılmıştır.

3.2.2. PBXN-9 ürünün -40°C'de yaşlandırma analizi

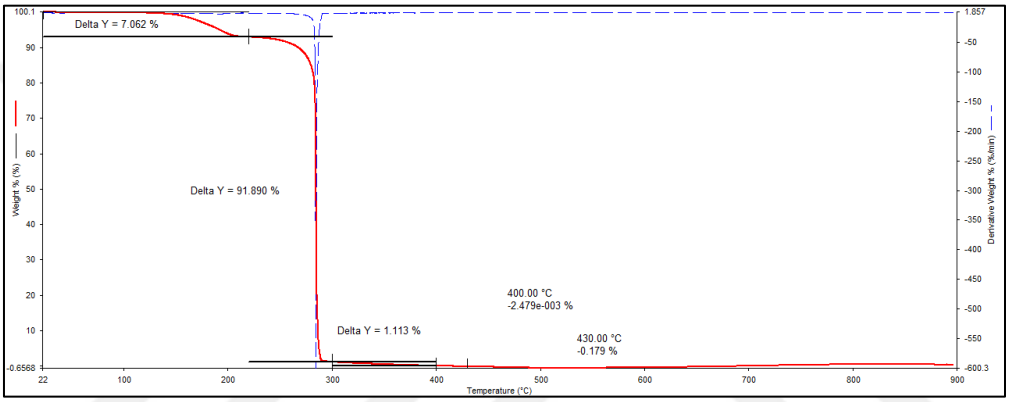
PBXN-9 numunelerinin soğuk iklim koşullarında kimyasal/fiziksel yapısında bir değişiklik olup olmadığını gözlemlemek için -40°C'de bir hafta boyunca yaşlandırma testi yapılmıştır. Soğuk ortamda yaşlandırma testi kapsamında Şekil 3.19'da gösterilen Binder marka iklimlendirme cihazı kullanılmıştır. Soğuk yaşlandırma çalışması sonucunda, yaşlandırma öncesi PBXN-9 ürününde TGA kullanılarak belirlenen kimyasal bileşim oranları ve DSC kullanılarak belirlenen Termal Bozunma Sıcaklığı ölçüm sonuçları ile yaşlandırma sonrası yapılan TGA ve DSC ölçüm sonuçlarının karşılaştırması yapılmıştır.



Şekil 3.19. Binder marka iklimlendirme kabini



Şekil 3.20. Yaşlandırma öncesi PBXN-9 numunesinin TGA termagramı



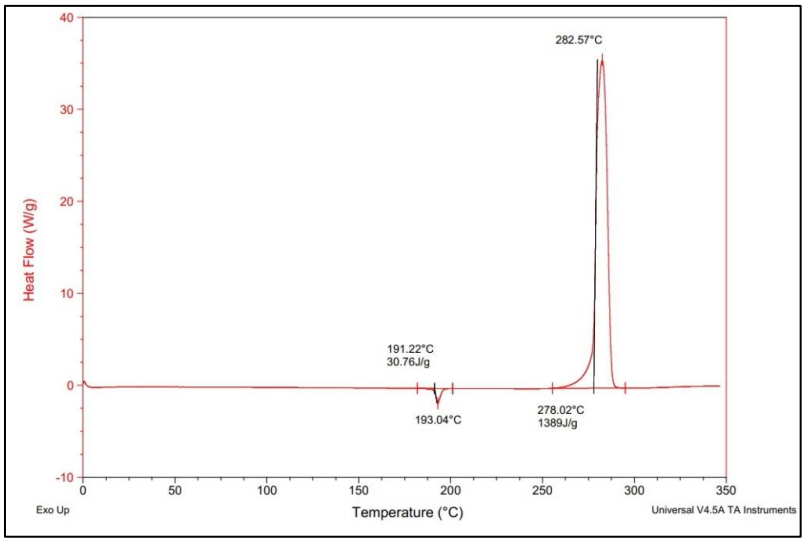
Şekil 3.21. Yaşlandırma sonrası PBXN-9 numunesinin TGA termogramı

Şekil 3.20'de PBXN-9 ürününün yaşlandırma öncesi TGA Termogramı, Şekil 3.21'de ise yaşlandırma sonrası TGA Termogramı verilmiştir.

Tablo 3.8. -40°C sıcaklıkta yaşlandırma sonrası TGA termogramlarından belirlenen PBXN-9 ürünü kimyasal kompozisyon değerleri

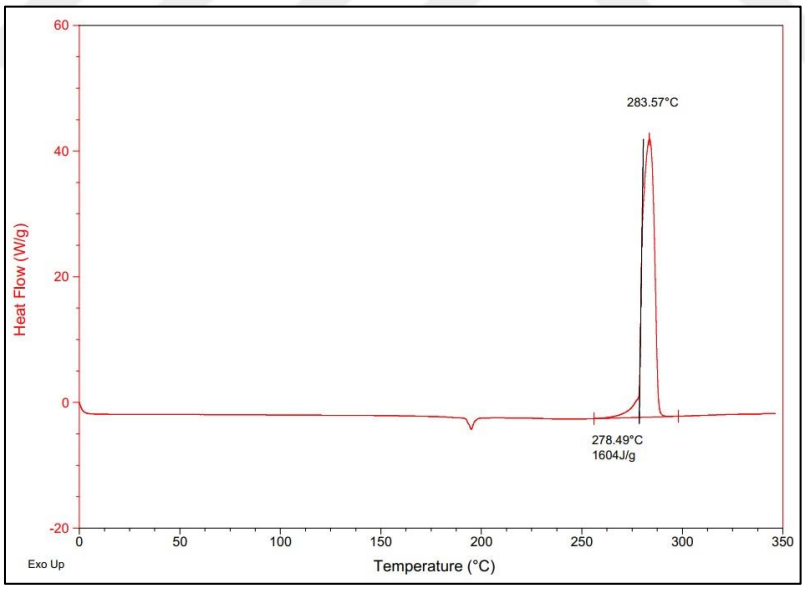
PBXN-9 Kimyasal Kompozisyonu	DOA oranı (% ağırlık)	HyTemp oranı (% ağırlık)	HMX oranı (% ağırlık)
-40°C sıcaklıkta Yaşlandırma Öncesi	6,26	1,46	92,28
-40°C sıcaklıkta Yaşlandırma Sonrası	7,06	1,05	91,89

Yaşlandırma öncesi ve -40°C sıcaklıkta yaşlandırma sonrası TGA Termogramlarından belirlenen PBXN-9 ürünü kimyasal kompozisyon değerleri Tablo 3.8'de verilmiştir. Termal yaşlandırma çalışmasından elde edilen TGA sonuçlarına bakıldığında, -40°C sıcaklıkta PBXN-9 numunesi kimyasal kompozisyonunda belirgin fark oluşturmadığı görülmektedir.



Şekil 3.22. PBXN-9 numunesinin yaşlandırma öncesi DSC diyagramı

Şekil 3.22'de PBXN-9 numunesinin yaşlandırma öncesi DSC Termogramı Şekil 3.23'de ise PBXN-9 numunesinin yaşlandırma sonrası DSC Termogramı verilmiştir. Yaşlandırma öncesi yapılan DSC ölçümü sonucunda PBXN-9 numunesinin Termal Bozunma Sıcaklığı değeri 282,57°C olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.23. PBXN-9 numunesinin yaşlandırma sonrası DSC termogramı

Yaşlandırma sonrası yapılan DSC ölçümünde, PBXN-9 numunesinin Termal Bozunma Sıcaklığı değeri 283,57°C olduğu belirlenmiştir. Yaşlandırma öncesi ve sonrasında yapılan DSC Termogramlarından, PBXN-9 ürünün yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

4. SONUÇ

Bu tez çalışmasında,

- Büyük ve orta kalibreli askeri mühimmatların savaş başlıklarında kullanılan ve jeopolitik nedenlerden dolayı yurtdışından tedarik süreçlerinde problem yaşanan PBXN-9 üretim prosesi yerli ve milli imkanlarla geliştirilmiş ve Ülkemizde ilk olarak üretilmiştir.
- Tez çalışması kapsamında üretilen PBXN-9 karakterize edilmiş, ürün kalitesini tanımlayan ve teknik özellikleri verilen MIL-E-82875 [9] uluslararası standardına uygun olduğu belirlenmiştir.
- PBXN-9 üretimlerinde kullanılan HMX, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerjetik Malzemeler Laboratuvarı'nda üretilmiş ve ürün kalitesinin MIL-DTL-45444C [23] uluslararası standarda uygun olduğu belirlenmiştir.
- Tez çalışması kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün kimyasal kompozisyon analizleri yapılmış ve MIL-E-82875 [9] uluslararası standardında tanımlanan ürün formülasyonuna uygun olduğu belirlenmiştir.
- Tez çalışması kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün dökme (bulk) yoğunluk değeri MIL-STD-650 [26] standardında verilen Method 201.3 kullanılarak yapılmış ve ürünün dökme (bulk) yoğunluk değeri 0,84 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün, literatürde PBXN-9 ürünü dökme (bulk) yoğunluk değeri için tanımlanan teknik istere (en az 0,80 g/cm^3) uygun olduğu belirlenmiştir.
- Preslenmiş PBXN-9 ürününün Yoğunluk değerinin belirlenmesi ölçümleri, MIL-E-81111B [13] ve MIL-E-82875 [9] standardlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. MIL-E-82875 [9] standardında verilen yöntem kullanılarak gerçekleştirilen yoğunluk değerinin belirlenmesi ölçümleri sonucunda, PBXN-9 ürününün yoğunluk değeri 1,75 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün, MIL-E-82875 [9] standardında PBXN-9 ürünü pres yoğunluk değeri için tanımlanan teknik istere (en az 1,72 g/cm^3) uygun olduğu belirlenmiştir.
- Tez çalışması kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün termal bozunma sıcaklığı ölçümü, STANAG 4515 [24] uluslararası standarda uygun olarak gerçekleştirilmiş ve ürünün termal bozunma sıcaklığı 282,57°C olarak belirlenmiştir.

- Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan PBXN-9 numunesinin tanecik yüzeyi morfolojik yapısı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PBXN-9 numunesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülerinden, HMX tanecik yüzeyinin kaplanmış olduğu, PBXN-9 taneciklerinde yüzey pürüzlülüğü olduğu görülmüştür.
- Tez çalışması kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün darbe hassasiyeti ölçümleri, STANAG 4489 [14] uluslararası standarda uygun olarak yapılmış ve ürünün darbe hassasiyeti değeri 17,3 J olarak bulunmuştur.
- Tez çalışması kapsamında üretilen PBXN-9 ürününün sürtünme hassasiyeti ölçümleri, STANAG 4487 [15] uluslararası standarda uygun olarak yapılmış ve ürünün sürtünme hassasiyeti değeri 183,4 N olarak bulunmuştur.
- PBXN-9 ürününün vakum termal kararlılık ölçümü, STANAG 4556 [16] (Procedure 2A) uluslararası standarda uygun olarak gerçekleştirilmiş ve ürünün vakum termal kararlılık değerinin 100°C sıcaklıkta 0,04 cm^3/g olduğu belirlenmiştir.
- PBXN-9 ürününün nem miktarının belirlenmesi ölçümü, ASTM E 203 [17] standardına göre yapılmış ve ürünün nem değeri ağırlıkça %0,03 olarak bulunmuştur. PBXN-9 ürününün, MIL-E-82875 [9] standardında tanımlanan PBXN-9 ürünü nem değeri için tanımlanan teknik istere (en fazla %0,1) uygun olduğu belirlenmiştir.
- PBXN-9 numunesinin Otomatik Patlama Sıcaklığı değerinin belirlenmesi, AET 402 Automatic Explosion Temperature Tester cihazı kullanılarak yapılmıştır. PBXN-9 numunesinin otomatik patlama sıcaklığı değeri 270,154°C olarak belirlenmiştir.
- PBXN-9 ürününün raf ömrü değerinin belirlenmesi çalışması, ASTM E 2890 [34] standardına uygun ve Kissinger yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve >30 yıl olarak belirlenmiştir.
- PBXN-9 ürününün elektrostatik boşalma hassasiyeti değeri, MIL-STD-1751A [33] (Metot 1032) uluslararası standardına uygun olarak gerçekleştirilmiş ve ürününün elektrostatik boşalma hassasiyeti değeri 152 mJ olarak belirlenmiştir.
- PBXN-9 ürününün depolama koşullarının belirlenmesi amacıyla, -40°C sıcaklıkta ve farklı bağıl nem ortamlarında (%50 ve %75) suni yaşlandırma çalışmaları yapılmış, PBXN-9 ürünü kimyasal kompozisyonunda herhangi bir farklılık oluşmadığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1 Liu, W.-G. (2014) First-Principle Studies of the Initiation Mechanism of Energetic Materials. Caltech Thesis a Caltech Library Service, California Institute of Technology, California, USA.

2 Todd, S. (2020) Energetic Materials. Sandia National Laboratories Energetic Systems Research 06647, SAND2020-1726PE, USA.

3 Palmer, A.S.J.P., Field, J.E., Huntley, J.M., Mathematical, S.P., Sciences, P. (1993) Deformation, Strengths and Strains to Failure of Polymer Bonded Explosives. Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences, 440, 399–419.

4 Potansiyel Avantajlar, Wikipedia, Https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer-bonded_explosive.

5 Goldrein, H.T., Rae, P.J., Palmer, S.J.P., Lewis, A.L. (2001) Ageing Effects on the Mechanical Properties of a Polymer Bonded Explosive. Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials, 129–136.

6 Daniel, M.A. (2006) Polyurethane Binder Systems for Polymer Bonded Explosives / Merran A. Daniel.

7 PBX Türleri, Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer-bonded_explosive.

8 Global Ordnance, Global Data Sheet PBXN-9, https://www.global-ordnance.com/wp-content/uploads/2019/12/Global-Data-Sheet-Explosive-PBXN-9.pdf, 2019.

9 MIL-E-82875 (1994) Patlayıcı, Plastik Bağlı, Preslenmiş, PBXN-9. Amerika Birleşik Devletleri.

10 Siele, V.I., Gilbert, E.E (194) Process for Preparing 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane. United States Patent 445 738, Feb 1976.

11 Delaware Healty and Social Services, HMX, https://dhss.delaware.gov/dhss/dph/files/hmxfaq.pdf.

12 HMX (2013), https://uskudar.biz/malzeme-bilgisi/hmx-cyclotetramethylenetetranitramine.html.

13 MIL-E-81111 B (1985) Patlayıcı, Plastik Bağlı Kalıplama Tozu, PBXN-5. Amerika Birleşik Devletleri.

14 STANAG 4489 (1999) Patlayıcılar: Darbe Hassasiyeti Testleri. Brussels, Belçika.

15 STANAG 4487 (2009) Patlayıcı, Sürtünme Hassasiyet Testleri. Brussels, Belçika.

16 STANAG 4556 (1999) Patlayıcılar: Vakum Stabilite Testi. Brussels, Belçika.

17 ASTM E 203 (2023) Hacimsel Karl Fischer Titrasyonu Kullanılarak Su İçin Standart Test Yöntemi. American Society for Testing and Materials İnternational, Pensilvanya, Amerika Birleşik Devletleri.

18 ASTM D 4052 (2022) Dijital Yoğunluk Ölçerle Sıvıların Yoğunluğu, Bağıl Yoğunluğu ve API Ağırlığı için Standart Test Yöntemi. American Society for Testing and Materials İnternational, Pensilvanya, Amerika Birleşik Devletleri.

19 ASTM D 1747 (2019) Viskoz Malzemelerin Kırılma İndisine İlişkin Standart Test Yöntemi. American Society for Testing and Materials İnternational, Pensilvanya, Amerika Birleşik Devletleri.

20 ASTM D 445 (2024) Şeffaf ve Opak Sıvıların Kinematik Viskozitesine İlişkin Standart Test Yöntemi. American Society for Testing and Materials İnternational, Pensilvanya, Amerika Birleşik Devletleri.

21 ASTM D 93 (2020) Pensky-Martens Kapalı Kap Test Cihazı ile Parlama Noktası için Standart Test Yöntemleri. American Society for Testing and Materials İnternational, Pensilvanya, Amerika Birleşik Devletleri.

22 ASTM D 4176 (2022) Distilat Yakıtlarda Serbest Su ve Partikül Kirliliğine İlişkin Standart Test Yöntemi (Görsel Muayene Prosedürleri). American Society for Testing and Materials İnternational, Pensilvanya, Amerika Birleşik Devletleri.

23 MIL-DTL-45444C (1996) HMX (Siklotetrametilenetranitramin) Detay Özellikleri Askeri Standart. Amerika Birleşik Devletleri.

24 STANAG 4515 (2015) Patlayıcılar: Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Kullanılarak Termal Analiz, Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC), Isı Akışı

Kalorimetrisi (HFC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA). Brussels, Belçika.

25 Kasprzyk, D.J., Bell, D.A., Flesner, R.L., Larson, S.A. (1999) Characterization of a Slurry Process Used to Make a Plastic-Bonded Explosive. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 24, 333–338.

26 MIL-STD-650 (1962) Patlayıcı; Numune Alma, Muayene ve Test Yöntemleri. Amerika Birleşik Devletleri.

27 Alexander, B. (2018) Characterization of LX-14 FEM and PBXN-9 FEM High Energy Explosives. BAE Systems, Holston Army Ammunition Plant, Kingsport, Tennessee,USA.

28 Zorainy, M.Y., Aly, W.F., Elbeih, A., Gobara, M. (2017) Preparation and Sensitivity Measurements of Graphene Oxide-RDX Composite. MATEC Web of Conferences, 136, 1–5.

29 Deltima, Vacuum Stability Testing, https://www.deltima.eu/en/products-menu-energetic-materials/category/46-gas-tight-vacuum-thermal-stability-of-explosives-propellants-pyrotechnics-energetic-materials.

30 Fidanovski, B., Dimic, M., Milojkovic, A., Rodic, V. (2016) Determination of Chemical Stability of Propellants Using the Vacuum Stability Test Method. Scientific Technical Review, 66, 18–22.

31 Türker, L. (2019) Electrostatic Discharge and Energetic Materials. To Chemistry Journal, 2, 72–114.

32 Westgate, C.R., Pollock, B.D., Kirshenbaum, M.R. (1972) Electrostatic Sensitivitiy Testing for Explosive. National Technical Information Service, Technical Report 4319, New Jersey.

33 MIL-STD-1751A (2001) Savunma Bölümü Test Yöntem Standardı: Patlayıcıların Niteliklerine Yönelik Güvenlik Ve Performans Testleri. Amerika Birleşik Devletleri.

34 ASTM E 2890 (2015) Kissinger Yöntemi Kullanılarak Diferansiyel Taramalı Kalorimetri ile Termal Olarak Kararsız Malzemeler için Kinetik Parametreler için Standart Test Yöntemi. American Society for Testing and Materials İnternational,

Pensilvanya, Amerika Birleşik Devletleri.

35 Vogelsanger, B. (2004) Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives. Chimia, 58, 401–408.