

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAVUNMA TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

LABORATUVAR ÖLÇEKTE SİKLOTRİMETİLEN TRİNİTRAMİN (RDX)
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ahmet ATASOY

TEMMUZ 2019

ÖZET

LABORATUVAR ÖLÇEKTE SİKLOTRİMETİLEN-TRİNİTRAMİN (RDX) ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ATASOY, Ahmet

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Temmuz 2019, sayfa 60

Siklotrimetilen trinitramin (RDX), kimyasal formülü $C_3H_6N_6O_6$ olup, beyaz kristal halde bir katıdır. Askeri patlayıcılar içinde en güçlüsü olarak kabul edilir. Bir fünye ile ateşlenmedikçe patlamaz, sadece yanar ve bu sebeple roket yakıtı olarak da kullanılabilir. Erime noktası yüksek olduğundan döküm olarak kullanmak zordur. Bununla birlikte TNT ile karıştırıldığında döküm yoluyla doldurula bilmesi mümkündür.

Saf RDX, TNT 'nin aksine darbe ve sürtünmeye karşı son derece hassastır. Bu sebeple kompozit ve plastik patlayıcılar içerisinde en yaygın kullanılan patlayıcıdır. Son derece kararlıdır ve TNT 'ye eşdeğer raf ömrüne sahiptir. A, B, C ve Semtex vb. plastik patlayıcıların içerisinde RDX bulunur.

Tüm bu özellik ve avantajlarına rağmen RDX ülkemizde üretilmemekte, yurtdışından özel izinlerle temininde de bir takım güçlüklerle karşılaşmaktadır.

Bu tez çalışmasında Laboratuvar Ölçekte Siklotrimetilen trinitramin (RDX) Üretimi ve Karakterizasyonu yapılmıştır. RDX 'in karakteristik yapısı Termogravimetrik Analiz (TGA), Difransiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı

(DSC), Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre (FTIR), Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Çalışmalar sonunda TGA, DSC, FTIR, HPLC, GC/MS analitik cihazlar ve laboratuvar testleri ile %96,891 saflıkta, erime noktası 205,58 °C, beyaz kristal yapıda, askeri standartlara uygun ve %73,62 verim ile laboratuvar ölçekte TIP 1 RDX üretimi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Askeri patlayıcılar, 2,4,6-trinitrotoluen.



ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SIKLOTRİMETİLE- TRİNİTRAM (RDX) İN LABORATORY SCALE

ATASOY, Ahmet

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Defense Technology, Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

July 2019, 60 pages

Siklotrimetile trinitram (RDX), $C_3H_6N_6O_6$ is a white crystalline solid and considered the most powerful military explosives. It does not explode unless it is ignited by a blaster, it only illuminates and therefore can be used as rocket fuel. The melting point of the RDX is high so it is difficult to use as casting. When RDX is mixed with TNT, it is possible to fill it through the casting.

Unlike TNT, the pure RDX is extremely sensitive to impact and friction. Therefore, RDX is the most widely used explosive in composite and plastic explosives. RDX is extremely stable and has an equivalent shelf life to TNT. Plastic explosives such as A,B,C and Semtex contain RDX.

Despite all these features and advantages, RDX cannot be produced in our country and there are some difficulties in getting it from abroad.

In this thesis study, the production and characterization of Cyclotrimethylene trinitramine (RDX) was carried out in Laboratory Scale. Characteristic structure of RDX is characterized by spectroscopic methods such as Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimeter Device

(DSC), Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). At the end of these studies RDX production was performed on a laboratory scale with 96.891% purity, 205.58 °C, white crystal structure, military standards and 73.62% yield with analytical devices such as TGA, DSC, FTIR, HPLC, GC / MS and laboratory tests.

Key Words: Military and Civil Explosives, 2,4,6-Trinitrotoluene.



TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında değerli bilgilerini bizlerle paylaŐan, verdiği her bilginin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer tez yöneticisi hocam, Sayın Prof. Dr. Mustafa YİğİTOğLU 'na, çalıŐmam boyunca bilimsel konularda desteğini esirgemeyen hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Murat İNAL 'a, Kimya Bölümü hocalarıma, on dört yaŐındaki bir çocuğun hayallerine Fen Bilimlerini yerleŐtiren değerli hocam Gökhan Baki HİÇYILMAZ 'a, çalıŐmam boyunca büyük fedakârlık gösteren arkadaşlarım Tuğrul ERDOğAN 'a, İslami ORUÇ 'a, ağla AğİR 'a, ismini yazamadığım tüm değerli dostlarıma ve çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen; hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | iii |
| TEŞEKKÜR | v |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | x |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Enerjik Madde | 1 |
| 1.2. Patlayıcılar Hakkında | 2 |
| 1.3. Patlayıcı Çeşitleri | 2 |
| 1.3.1. Detonasyon | 3 |
| 1.3.2. Şok ve Basınç Dalgalarının Yayılması..... | 3 |
| 1.3.3. Gaz Basıncının Yayılması..... | 3 |
| 1.3.4. Kütle Taşınması..... | 3 |
| 1.4. Patlayıcı Yapımında Kullanılan Başlıca maddeler | 4 |
| 1.5. Patlayıcı Maddelerin Günümüze Kadar Olan Gelişimi | 5 |
| 1.6. Patlayıcıların Termokimyası..... | 7 |
| 1.7. Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması | 8 |
| 1.7.1. Askeri Patlayıcılar | 8 |
| 1.7.1.1. Üretim Şekillerine Göre Patlayıcılar..... | 9 |
| 1.7.1.1.1. El Yapımı Patlayıcılar..... | 9 |
| 1.7.1.1.2. Fabrikasyon Patlayıcılar | 10 |
| 1.7.1.1.2.1. Yüksek Hızlı Patlayıcılar (Güçlü Patlayıcılar) | 11 |
| 1.7.1.1.2.1.1. Birincil Patlayıcılar | 12 |
| 1.7.1.1.2.1.2. İkincil Patlayıcılar | 12 |
| 1.7.1.1.2.1.3. Üçüncül Patlayıcılar..... | 13 |
| 1.7.1.1.2.2. Düşük Hızlı Patlayıcılar | 13 |

| | |
|--|-----------|
| 1.7.1.2. Kullanım Amaçlarına Göre Patlayıcılar | 14 |
| 1.7.1.2.1. Fırlatıcılar (Katı Yakıtlar) | 15 |
| 1.7.1.2.2. Tahrip Edici Patlayıcılar..... | 17 |
| 1.7.1.2.3. Detonatörler | 18 |
| 1.8. Siklotrimetilen Trinitramin (RDX) | 20 |
| 1.8.1. RDX 'in Kullanım Yerleri | 24 |
| 1.10.1.1. Kompozisyon Patlayıcılar | 25 |
| 1.8.1.1.1. Kompozisyon A | 25 |
| 1.8.1.1.2. Kompozisyon B ve B3..... | 25 |
| 1.8.1.1.3. Kompozisyon C1, C2 ve C3..... | 26 |
| 1.8.1.1.4. Kompozisyon C4 | 26 |
| 1.8.1.2. Torpido Patlayıcılar | 27 |
| 1.8.1.3. Hekzahidro-1,3,5 Trinitro-8-Triazin (HBX) | 28 |
| 1.8.1.4. Plastik Bağlı Patlayıcı (PBX)..... | 28 |
| 1.8.1.5. Semtex..... | 29 |
| 1.9. Üretim ve Maruz Kalma Tehlikesi | 31 |
| 1.10. Patlayıcı Madde ve Atıklarının Bertarafı | 33 |
| 2. MATERYAL ve YÖNTEM..... | 34 |
| 2.1. Kullanılan Materyaller..... | 34 |
| 2.2. Kimyasal ve Sarf Malzemeler..... | 34 |
| 2.3. Hekzamin Dinitrat Sentezi | 35 |
| 2.4. Laboratuvar Ortamında RDX Sentezi..... | 36 |
| 2.5. Laboratuvar Testleri | 36 |
| 2.5.1. Erime Noktası | 36 |
| 2.5.2. Elekte Kalan Madde | 37 |
| 2.5.3. Asetonda Çözünmeyen Madde | 37 |
| 2.5.4. Asitlik..... | 37 |
| 2.5.5. RDX Tayini..... | 37 |
| 2.5.6. HMX Tayini | 38 |
| 2.5.7. Darbe Testi | 38 |
| 2.5.8. Sürtünme Testi | 38 |
| 2.5.9. Görünüş..... | 38 |
| 2.5.10. Nem Tayini | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 2.5.11. Kalorimetrik Test Tayini | 39 |
| 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA | 41 |
| 3.1. Hekzamin Dinitrat Sentezi | 41 |
| 3.2. RDX Sentezi | 44 |
| 4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER | 56 |
| KAYNAKLAR | 57 |



ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>ŞEKİL</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| 1.1. Patlayıcı Maddeler Tablosu [2]..... | 19 |
| 1.2. Bazı Patlayıcıların Kimyasal Şekilleri [16] | 21 |
| 1.3. Bazı Kimyasal Patlayıcıların Kullanım Yerleri [17] | 30 |
| 3.1. HDN ve HMTA Literatürdeki Karşılaştırmalı FTIR Spektrumları [30]..... | 42 |
| 3.2. Sentezlenen Hekzamin Dinitratın FTIR Spektrumu..... | 42 |
| 3.3. HDN 'nin Literatürdeki DSC Termogramı [30]..... | 43 |
| 3.4. Sentezlenen HDN 'in DSC Termogramı..... | 44 |
| 3.5. RDX 'in Literatürdeki GC/MS Kromogramı [31]..... | 46 |
| 3.6. Sentezlenen RDX 'in GC-MS Kromogramı | 47 |
| 3.7. RDX 'in Literatürdeki DSC Termogramı [32]..... | 48 |
| 3.8. Sentezlenen RDX 'in DSC Termogramı | 49 |
| 3.9. Sentezlenen RDX 'in Literatürdeki FTIR Spektrumu İle Karşılaştırması | 50 |
| 3.10. RDX 'in Literatürdeki HPLC Spektrumu [33] | 52 |
| 3.11. Sentezlenen RDX'in HPLC Spektrumu | 53 |
| 3.12. RDX 'in Literatürdeki TGA Termogramı [30] | 54 |
| 3.13. Sentezlenen RDX 'in TGA Termogramı | 55 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>ÇİZELGE</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| 1.1. RDX 'in Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri [19]..... | 22 |
| 1.2. Torpex Türlerinin Çeşitli Karışımları [22]..... | 28 |
| 1.3. Bazı Patlayıcıların Detonasyon Hızları [23]..... | 31 |
| 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 35 |
| 2.2. RDX 'in Yaş Analiz Tablosu | 40 |
| 3.1. Hekzamin Dinitrat Verim Tablosu..... | 41 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|----------|---|
| ALP | Alüminyum tozu |
| AN | Amonyum nitrat |
| CBU | Parça tesirli bomba |
| CL 20 | Heksanitroheksaazaizowurtzitan |
| DSC | Diferansiyel taramalı kalorimetri |
| DTGA | Diferansiyel termogravimetrik analiz |
| EGDN | Etilen glikol dinitrat |
| FTIR | Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi |
| GC | Gaz kromatografisi |
| HE | Yüksek patlayıcı |
| HDN | Hekzamin dinitrat |
| HMTA | Hekzametilentetraamin |
| HMX | Oktagen |
| HPLC | Yüksek performanslı sıvı kromatografisi |
| MS | Kütle spektroskopisi |
| NG | Nitrogliserin |
| OCTOL | TNT-HMX karışımı |
| PETN | Pentaeritrol tetranitrat |
| RDX | Hekzahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin |
| TATP | Triaseton triperoksit |
| TGA | Termogravimetrik analiz |
| TRİTONAL | TNT-Alüminyum tozu karışımı |
| TNT | Trinitro toluen |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| SEMTEX | Plastik patlayıcı karışımı |
| SİKLOTOL | RDX-TNT karışımı |

1. GİRİŞ

1.1. Enerjik Madde

Enerjik madde; ani bir reaksiyon sonunda, gaz ve enerji açığa çıkarmak üzere hızla tepkime veren kimyasal maddelere denir. Enerjik maddelere örnek; birincil - ikincil patlayıcılar, itici gazlar (yakıtlar), katı yakıtlı roketler ve havai fişekler verilebilir [1].

Enerjik maddelerde reaksiyon termal, mekanik veya elektrostatik ateşleme yöntemleri ile başlatılır [2].

Enerjik maddeler, yapılarında genellikle nitro ($-\text{NO}_2$), hidrazin ($-\text{N}_2\text{H}_4$), azido ($-\text{NH}_2$) gibi azot oranı yüksek grupları içeren organik bileşiklerdir. Parçalandıkları zaman oksidasyon olarak adlandırılan bir işlemle enerji üretirler. Oksidasyon tepkimesi boyunca enerjik madde ani enerji salınımı ile ya da yakıtın yanması ile patlar. Enerjik maddelerin yapısında bulunan enerji, reaksiyon sonunda (infilak etmesi ya da yanmasından sonra) meydana gelen etki ile orantılı olacak şekilde enerjik maddenin gücünü ortaya koyar.

Reaksiyon sonunda; N_2 , H_2O , CO , CO_2 gibi maddelerin yanı sıra enerji açığa çıkmaktadır. Enerjik maddeler, katı, toz, jel, gaz ve sıvı formlarda bulunabilirler. Son yıllarda enerjik madde terimi, askeri ve sivil amaçlı kullanılan enerji verici maddeler ve iticiler (propellantlar) olarak adlandırılmaya başlanmıştır. Günümüz teknolojisi ve kullanım şartları bakımından ele alacak olursak roket motorları ve nükleer başlıkların sevk edilmesi için enerjik maddelerin kullanımı yaygınlaşmıştır [1].

Bu çalışmada, önemli bir enerjik madde olan Siklotrimetilen trinitramin'in (RDX) Laboratuvar Ölçekte Üretimi ve Karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır.

1.2. Patlayıcılar Hakkında

Patlayıcılar; hızlı reaksiyon sonunda ısı, ışık, ses, basınç ve çok fazla gaz açığa çıkmasını sağlayan potansiyel enerji içeren reaktif maddelerdir.

Kimyasal olarak hızlı reaksiyon neticesinde oluşan gaz halde bulunan moleküllerin bulunduğu kaba uygulamış olduğu basınç sonucu patlayıcı maddelerden istenilen enerji elde edilmiş olur.

Şekil 1.1' de patlayıcı maddeler genel olarak sınıflandırılmıştır.

1.3. Patlayıcı Çeşitleri

Patlayıcılar askeri ve sivil amaçlı kullanımlar için sınıflandırılmaktadır. Bazı durumlarda aynı patlayıcılar hem askeri hem de sivil amaçlı kullanılabilir. Patlayıcı maddeler TNT gibi bileşik ya da Amonyum nitrat-Fueloil (ANFO) gibi karışım halinde bulunabilir.

Genel olarak; (Kullanım Amacına)

- Tahrip edici patlayıcılar,
- Askeri patlayıcılar,
- Ateşleyiciler (Detonatörler),
- Yakıt olarak kullanılan (Propellantlar) patlayıcılar,
Olarak sınıflandırılır.

Patlayıcı madde, şok veya ısı etkisi altında aniden yanarak veya patlayarak ayrışan ve gaz haline dönüşerek yüksek basınç oluşturan kimyasal bileşim veya karışımlardır.

Patlayıcıların ana özelliği, ateşlendiklerinde yüksek sıcaklıkta ve büyük hacimde gaz halindeki bileşenlere dönüşmeleridir.

Patlama olayı aşağıda özetlenen dört ana basamakta ilerleyerek meydana gelmektedir [3].

1.3.1. Detonasyon

Detonasyon, patlatma olayının başlangıcıdır ve patlayıcı maddenin yanma hızı olarak ifade edilir. Bu aşamada patlayıcı maddenin bileşenleri çok hızlı bir şekilde yüksek basınç ve sıcaklıkta gaza dönüşerek ortaya çıkan basıncın etkisi değerlendirilir [4].

1.3.2. Şok ve Basınç Dalgalarının Yayılması

Normal şartlar altında (sabit sıcaklı ve basınç) bulunan maddenin çok kısa bir zaman diliminde büyük bir basınç veya sıcaklıkla etkileşime sokulması sonucunda oluşan şok dalgasıdır (patlama dalgası). Basınç dalgaları birbirine etki ederek ilerlemesi ile son hali toplam dalga olarak tespit edilir [5].

1.3.3. Gaz Basıncının Yayılması

Patlama sonucunda oluşan yüksek sıcaklık ve basıncın etkisi ile ortam içerisinde oluşturmuş olduğu tesirin belirlenmesine yarayan etkidir [2].

1.3.4. Kütle Taşınması

Patlama sonunda elde edilen itki kuvveti ve parçalama etkisi ile değerlendirilip gerekli hesaplamaların yapılması işlemi içerir. Yapılacak olan hesaplamalar kapsamında, parçalanan maddenin ilk hali, son hali ve oluşturulacak itki kuvveti için kullanılacak patlayıcı maddenin özellikleri gibi parametreler dikkate alınarak hesaplama yapılmalıdır [2].

1.4. Patlayıcı Yapımında Kullanılan Başlıca maddeler

Patlayıcılar yakıt, oksitleyici, ateşleyici, enerji verici vb. özellikler taşıyan etken madde diyebileceğimiz patlayıcının karakteristik özelliklerini belirleyen maddelerden ve yardımcı maddelerden belirli oranlarda kullanılarak hazırlanır.

Patlayıcılarda kullanılan maddeleri özelliklerine göre değerlendirip şu şekilde sınıflandırılabilir.

- Yakıtlar; mühimmat içerisinde hedefe ulaştırılmak istenilen tahrip edici özelliği olan materyalin sevki için kullanılmaktadır.
- Oksitleyiciler; mühimmat içerisinde bulunan patlayıcı özellikli maddenin hızlı bir şekilde yanarak oluşturması beklenen enerjinin en üst seviyeye çıkmasını sağlamaktadır. Yanma (oksidasyon) hızlı olduğu zaman oluşturduğu etki fazla olacaktır.
- Enerji verici maddeler; mühimmat içerisindeki maddenin bileşiminde, oransal olarak ne kadar fazla ise istenilen verim o kadar yüksek olacaktır. Isı, basınç gibi etkileri normalin üstünde bir verimle oluşturmalıdırlar.
- Kullanılan yakıtlar; mazot, karbon, alüminyum vb.
- Oksijen taşıyıcı maddeler; sodyum nitrat, kalsiyum karbonat vb.
- Hassaslaştırıcı maddeler; nitrogliserin (NG), TNT vb. enerji verici maddeler; metalik tozlar vb.
- Diğer bileşenler; kıvamlaştırıcı, jelleştirici, emülgatör, stabilize edici vb. maddelerdir [2].

1.5. Patlayıcı Maddelerin Günümüze Kadar Olan Gelişimi

Tarihte bilinen en eski patlayıcı kara baruttur. Mağaralarda yarasa dışkıları (güherçile-potasyum nitrat) ile oluşturulan tamamen tesadüf olarak bulunan ve patlayıcı amacıyla kullanılan yanıcı sıkıştırıldığı zaman patlama özelliği gösteren güherçile adı verilen maddedir. Tarihte Çinliler tarafından bilinmesine karşın İngiliz rahip Roger Bacon'un 1249 yılında tanımlaması ile yapısı anlaşılır hale gelmiştir. Kara barut olarak kullanıma başlanan madde içerisinde bulunan güherçile, kükürt ve odun kömürü karışımı ile ortak bir reaksiyon vermektedir. Reaksiyonda güherçileden çıkan oksijenle kükürt ve odun kömürü hızlı tepkime vererek yanar. Yanma sonucunda oluşan duman miktarı reaksiyona giren toplam madde miktarının yaklaşık 4000 katı kadar hacim kaplamaktadır. Bu özelliği ile sıkıştırılan gaz patlatma ve itki amacıyla kullanılmaktadır [2].

İlerleyen yıllarda arayış içerisinde giren zamanın kimyacıları pamuğa nitrik asit emdirilmesi ile nitrogliserinin bulunmasında ve daha sonraki yıllarda da dinamit ve TNT 'nin keşfine önayak olmuşlardır. 1846 yılında Alman kimyacı Christian Schönbein'in yapmış olduğu çalışma ile çeşitli yöntemlerle pamuğa emdirilen nitrik asit içerikli sert yapılı lif şeklinde patlayıcı özellikli "nitroselüloz" adı verilen patlayıcı türü bulunmuştur. Nitroselüloz yanması, yavaş ve dumansız olmasına karşın sert bir darbe ile karşılaşmasında şiddetli bir patlama ile reaksiyon veren patlayıcıdır. 1847 yılında İtalyan kimyacı Ascanio Sobrero'in çalışmaları neticesinde "nitrogliserin" elde edilmiştir. Sıvı olarak kullanılmakta olup, çok hassas olması sebebiyle kolayca patlama özelliği göstermektedir. Patlama sonrasında hacminin 12 bin katı gaz çıkışı olmaktadır [2].

1863 yılında ise Alman kimyager J.Wilbrand TNT 'yi bulmuştur. 1930 yıllarında patlayıcı olarak askeri amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. 1866 yılında patlayıcı üzerine çalışmalara devam eden İsveçli kimyacı Alfred Nobel nitrogliserinin diatomit (kizelgur) denilen kumlu bir toprakla karıştırıldığında sıvı fazdan katı faza geçen bir maddeye dönüştüğünü çok güçlü bir patlayıcı meydana geldiğini tesadüf olarak bulmuştur.

Tehlikeli olan taşıma problemi nitrogliserinin bu haliyle hem daha güvenli hem de daha güçlü hale getirmiştir. Bu maddeye dinamit adı verilmiştir.

Günümüzde askeri amaçlar için kullanılmak üzere güçlü etki oluşturan ve ham madde erişimi kolay olan patlayıcılar tercih edilmektedir. Bu patlayıcı türlerine, plastik patlayıcılar, RDX, HMX, HNS, TATB vb. örnek verilebilir. 1999 yılında California Üniversitesi'nden yapılan çalışma ile sentezlenerek yapısı belirlenen patlayıcı, nükleer patlayıcılardan sonra en güçlü patlayıcı olarak literatüre geçmiştir. Octanitrokuban $C_8(NO_2)_8$ olarak adlandırılan bu patlayıcı, karbonca zengin patlayıcı içerisine yanmanın daha hızlı gerçekleşmesini sağlayan oksitleyiciler mevcuttur. Nitrogliserinden farkı ise, Şekil 1.2' de görüldüğü gibi nitro grupları halka değil küpün köşelerine yapışmıştır [1].

Günümüzde kullanılan patlayıcılar üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalar sırasında ya da tesadüfen yeni patlayıcılar bulunmaktadır. 2001 yılında Almanya'da bir fizik laboratuvarında silisyum türevi patlayıcı bulunmuştur. TNT 'den yedi kat daha güçlü ve bir milyon kat daha hızlı patlama gerçekleştirdiği tespit edilmiştir [2].

Patlayıcı maddelerin askeri amaçlar dışında kullanım alanları da vardır. 1913 yılında bir petrol kuyusunu söndürmek için patlatma yapıldı. 1914 yılında ise 77 km'lik Panama Kanalını açmak için 31 milyon kg dinamit kullanıldı. Panama Kanalı dinamitin kullanıldığı ilk büyük projedir.

Günümüzde yapılan bilimsel araştırmalar ile birçok patlayıcı maddenin üretimi kolayca yapılabilmektedir. Çalışmalar sonucunda elektronik kapsüller, lazer silahları, nükleer enerjiden oluşan silahlar yapılabilmekte ve gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Bu tür silahların maliyetinin yüksek olması ve çok büyük çapta kitlesel zararlar vermesi sebebiyle tercih edilmemektedir [2].

1.6. Patlayıcıların Termokimyası

Termokimya, patlayıcı kimyasının önemli bir bölümüdür. Kimyasal tepkime türü ve enerji değişimleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar [1].

Patlama reaksiyonu oluştuğunda patlayıcı maddeler küçük moleküllere ayrılır ve kararlı moleküller oluşturur. Bu moleküller genellikle; Karbon dioksit, Azot, Su ve Karbonmonoksit 'dir. Aynı zamanda bazı patlayıcıların ürünleri arasında, hidrojen molekülü (H_2), karbon (C), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve kükürt dioksit (SO_2) bulunur. Tepkime süresince var olan oksijen miktarı ürünlerin içeriğini değiştirir.

Sabit basınç altında alınan veya verilen ısı miktarı toplamına entalpi değişimi denir. Patlayıcılar için oluşum entalpisi patlama tepkimesi için enerji değişiminin hesaplanmasında kullanılır.

Aynı nedenle bağ enerjileri de kullanılabilir. Bağ enerjisi değerleri birçok bileşikte bağın gücüne bağlı olduğundan, patlayıcılarda standart bağ enerjilerinin bu amaçla kullanılması çok doğru sonuçlar vermeyebilir. Bir patlamada, patlayıcı maddenin bağlarında depolanmış olan kimyasal enerjinin çoğu, oluşan gaz fazındaki ürünlerin kinetik enerjisine dönüşür. Bu sırada bazı çevresel gazlar (azot) ısı soğurabilirler [1].

Patlayıcıların bazı önemli özellikleri, aşağıdaki kuramsal hesaplamalarla belirlenebilir:

- Oksijen dengesi,
- Patlama ürünlerinin hacmi,
- Patlayıcının potansiyeli (iş yapabilme kapasitesi),
- Patlamanın veya tepkimenin ısısı,

1.7. Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması

Günümüzde tercih edilen patlayıcı maddeler, genel olarak askeri ve ticari olmak üzere iki ana sınıfta değerlendirilebilir. Bunun yanı sıra, kimyasal yapılarına göre ve elde edilmiş şekillerine (fiziksel yapılarına) göre de ele alınabilir [6].

Kimyasal yapılarına göre değerlendirecek olursak; organik ve inorganik patlayıcılar olmak üzere iki sınıfta ele alınır. Organik patlayıcıları ise; alifatik ve aromatik olmak üzere C atomlarının bağlanma biçimleri göz önüne alınarak düz zincir ve halkalı yapıya göre değerlendirebiliriz. Organik patlayıcılar yapısında bulunan karbon (C) , Hidrojen (H), Oksijen (O) ve Azot (N) atomları ile belirlenmektedir [6].

İnorganik patlayıcılar ise; yanıcı maddeler ile oksitleyici maddelerin harmanlandığı karışımlardır. Genelde harmanlama sonucu elde edilen patlayıcı karışımları etkinliği düşük patlayıcı veya itici olarak sınıflandırılır ve tabanca tüfek mermilerinde toz halinde kullanılırlar [7].

1.7.1. Askeri Patlayıcılar

Askeri patlayıcıların bazı kesin kriterleri karşılması gerekir çünkü yüksek performansla duyulan gereksinim dışında, askeriye bunları yıllarca güvenle saklayabilmesi, Kutuplardan Ekvator'a kadar her yere taşıyabilmesi, savaş koşulları altında kullanabilmesi ve tam kapasite ile çalışmaya hazır durumda tutması gerekir. Bunlara ek olarak, hammaddelerin mevcudiyeti, üretim kolaylığı ve maliyet önemli faktörlerdir. Pek çok patlayıcı madde bu gereksinimlerin tümünü birden karşılayamamaktadır [6].

Askeri patlayıcılarda temelde yalnızca karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomları bulunur. Bunun sebebi, bu maddelerin performansında saklıdır. Askeri patlayıcılarda, bu özelliğe NO₂ tarafından taşınan oksijene sahip olmakla erişilir.

Bu işlevsel grup, NC, NG veya PETN türü nitrat esterlerinde olduğu gibi oksijene bağlı da olabilir; TNT, pikrik asit veya tetril gibi nitroaromatiklerde olduğu gibi karbona, ya da RDX, HMX veya CL-20'de olduğu gibi nitramin biçiminde azota bağlı olabilir. Şekil 1.2 'de Bazı patlayıcıların kimyasal şekillerine yer verilmiştir. Bu patlayıcılar pek çok yolla ısıl bozunmaya uğramakta ise de, aletsel analizlerde tespit edilmeye yeterli miktarda NO ve NO₂ oluştururlar.

Günümüzde en yaygın askeri patlayıcılar HMX, PETN, RDX ve TNT 'dir. Performans açısından bakıldığında sıralama HMX > RDX > PETN > TNT şeklindedir [6].

Askeri patlayıcılar, askeri mühimmat amaçlı kullanılırlar. Mühimmat içerisindeki patlayıcılardan bazıları duyarlı olmaları sebebiyle daha çok tercih edilirler ki bunlara ikincil patlayıcılar denir. Bu tür patlayıcıların kullanılması veya depolanıp taşınması daha güvenlidir. Kullanım yerleri dikkate alındığında askeri amaç ile kullanılan patlayıcı maddelerin fiziksel dayanımlarının ve kimyasal kararlılığının yüksek olması tercih sebebidir [1-8].

1.7.1.1. Üretim Şekillerine Göre Patlayıcılar

Patlayıcıları üretim şekillerine göre el yapımı patlayıcılar ve fabrikasyon patlayıcılar olmak üzere iki ana grupta incelemek mümkündür. Fabrikasyon patlayıcıları ise; düşük güçte patlayıcılar (kara barut, dumansız barut vb.) ve yüksek güçte patlayıcılar (TNT, C4 vb.) olmak üzere iki alt gruba ayrılır [7].

1.7.1.1.1. El Yapımı Patlayıcılar

Reaksiyon sonunda ekzotermik enerji oluşma potansiyeli olan kimyasal maddelerin belli oranlarda karıştırılması sonucu elde edilen patlayıcılardır. Amonyum nitrat (gübre), kükürt, şeker vb. temini kolay maddelerin kullanılması ile elde edilirler.

Klorat ve perkloratlı patlayıcılar, havai fişek üretiminde kullanılır. Benzin, şeker, nişasta ve benzeri yanıcı maddeler içine TNT tozu ve magnezyum tozu karıştırılarak uygulanan bir patlayıcıdır. Ayrıca nitro benzen karışımı patlayıcılar da bu sınıfa girmektedir [2].

Çeşitli kimyasal maddeleri belli oranda karıştırmak suretiyle yapılan patlayıcılardır. El yapımı patlayıcı madde üretiminde; amonyum nitrat, potasyum klorat, sodyum benzoat, şeker, odun talaşı, toz alüminyum, kükürt, deterjan vb. piyasadan kolaylıkla temin edilebilen maddeler kullanılır [7].

1.7.1.1.2. Fabrikasyon Patlayıcılar

Fabrikasyon patlayıcılar; siklotrimetilen trinitramin (RDX), TNT, C4 gibi askeri amaçla kullanılmak için ve ANFO, dinamit ve havai fişek gibi patlayıcılar sivil amaçlı kullanılan patlayıcılardır. Fabrikasyon patlayıcılar; katı, sıvı ve gaz fazlarında bulunabilirler [2].

Fabrikasyon türü patlayıcıların imali üç şekildedir;

- Sıvı hali ile patlayıcı olanlar; Trinitrogliserin.
- Katı ve karışım olanlar; Trinitrotoluen, Dinamit.
- Gazlaşmış veya gaz halinde bulunanlar; Doğal gaz, Sıvılaştırılmış petrol gazı, Trinitrogliserin buharı [1,2,9].

Fabrikasyon patlayıcılar; endüstriyel (dinamit, dumansız barut) ve askeri (TNT, C3, C4, PETN) amaçlar için üretilirler [7].

Fabrikasyon patlayıcılar, patlama hızlarına (güçlerine) göre iki sınıfa ayrılırlar.

Patlayıcı maddeleri özellikleri bakımından değerlendirildiğinde, patlama hızı karakteristik olarak belirleyici etkenlerden biridir. Patlayıcı maddeler güçlerine göre ayrılacak olursa; yüksek hızlı ve düşük hızlı veya güçlü-zayıf olmak üzere iki sınıfta ele alabiliriz.

Güçlü ve zayıf patlayıcıların çevreye etkisi patlama hızı ve oluşturmuş olduğu basınç gibi parametreler değerlendirilerek sınıflandırılabilir [2].

1.7.1.1.2.1. Yüksek Hızlı Patlayıcılar (Güçlü Patlayıcılar)

Reaksiyonun başlaması ile bitmesi arasında çok kısa bir zaman dilimi olmalıdır. Ses hızından daha büyük hızlarda meydana gelen patlama şok oluşturup infilak etmesi ile imha özelliğini anında göstermesi ile ön plana çıkmalıdır [5].

Maden ocaklarında, askeri alanlarda ve yıkım işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Sistem içerisinde aniden meydana gelen patlama söz konusudur. Bu maddelere ise; TNT, C3 ve C4 örnek gösterilebilir.

Güçlü patlayıcılar da kendi içinde başlatıcılar (hassas) ve başlatıcı olmayan (ana imla hakkı) olarak ikiye ayrılırlar.

Başlatıcılar, tahrip kapsülleri ve füyyelerde kullanılırlar. Başlatıcı olmayanlar ise, patlamanın asıl olduğu sistemde kullanılırlar [2].

Bu tür kimyasal patlayıcılar reaksiyon hızlarının ve patlama sonucunda ortaya çıkan yüksek basınç oluşturmaları ile sınıflandırılmaktadır. Bu şekildeki patlayıcı maddelerin bozunma hızları 3000 - 9500 m/s arasındadır.

Bu cins patlayıcılar;

- Birincil patlayıcı,
- İkincil patlayıcı,
- Üçüncül patlayıcılar adı altında üç'e ayrılarak açıklanırlar [1].

1.7.1.1.2.1.1. Birincil Patlayıcılar

Bu tür patlayıcıların hassasiyetlerini belirlenmesi için; yine bir patlayıcı olan pentaeritrol tetranitrat (PETN)'in hassasiyeti temel alınır. Yapılan ölçüm, aynı basınç altında göstermiş olduğu reaksiyon ile değerlendirilir.

Çok az bir enerji (darbe, sürtünme, ısı, statik elektrik vb.) uygulandığında reaksiyon başlamış ve çok kısa bir zaman diliminde bitmiş olur [10].

Birincil patlayıcılar ateşleyici amacıyla veya daha az hassas olan ikincil patlayıcıların daha şiddetli şekilde patlamalarını sağlamak için kullanılırlar [2].

Birincil patlayıcılar; yanma olayı gerçekleşmeden patlama eğilimi gösteren ısı, darbe ve sürtünmeye karşı hassas patlayıcıdır. Güvenliğe dikkat edilmeli ve az miktarda kullanılmalıdır. Bu tür patlayıcılar, ikincil patlayıcı adı verilen ürünlerin patlaması için bir ısı veya şok dalgası açığa çıkarırlar. Bu yüzden ateşleyiciler veya başlatıcılar olarak adlandırılırlar [1-2].

Askeri amaçlı fitil yapımında ve kapsüllerde kullanılırlar. Isı ve darbeye hassas olan Diazo dinitrofenol [DDNP, (C₆H₂N₄O₅)], Gümüş azadür (AgN₃), Cıva fülminat [Hg(ONC)₂], Kurşun azadür [Pb(N₃)₂], Tetrasen (C₂H₆N₁₀.H₂O), Kurşun stifnat (C₆HN₃O₈Pb.H₂O) bu tür patlayıcı ailesine örnek verilebilir [1-2].

Bu tür patlayıcıların askeri amaç ile kullanılmasının en önemli özelliği, patlama olayının gerçekleşmesi için çok hızlı alev almasıdır [1].

1.7.1.1.2.1.2. İkincil Patlayıcılar

Küçük miktarlarda birincil patlayıcılarla ateşlemesi yapılan bu maddeler hassasiyet bakımından daha az hassas olduklarından dolayı patlamaları için daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyarlar.

Hassasiyetleri daha az olduğundan depolama, kullanım için daha güvenli ve miktar olarak daha fazlası tercih edilebilir [2].

Bu tür patlayıcılar sürtünme ve ısıya daha az hassas olduğundan ateşlenmeleri zordur. O yüzden patlatmak için oldukça güçlü birincil patlayıcılar kullanılmaktadır. Başka bir deyiş ile ikincil patlayıcıları ateşlemek için detonatör olarak birincil patlayıcılar kullanılırlar [2].

1.7.1.1.2.1.3. Üçüncül Patlayıcılar

Darbelere karşı duyarsız olan bu tür patlayıcıları ateşlemek için birincil patlayıcılar kullanılır. Plastik patlayıcılar olarak da bilinmektedirler.

Saklama ve elde edilmesi için fazla maliyet gerektirmemekle birlikte hacimsel veya kütleli olarak miktarları çok fazla olan maddeler kolaylıkla muhafaza edilebilir. Uygun maliyet ve muhafaza şartlarını sağladığı için madencilikte ve inşaat işlerinde yıkım amacıyla kullanılmaktadırlar [2].

Oksitleyici maddelerden oluşan ve Amonyum nitrat (AN, NH_4NO_3), Amonyum perklorat (AP, NH_4ClO_4), Amonyum dinitraamit [ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$], Mononitro-toluen [MNT, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$] gibi patlayıcılardır.

Sürtünme, darbe ve kıvılcım yoluyla üçüncül patlayıcıları başlatmak çok zordur, patlama olayı ikincil patlayıcılardan küçük gerçekleşir. Saf hali ile düşük patlama enerjisine sahiptir. Depolama ve nakliye durumlarından dolayı oksitleyici olarak değil, patlayıcı adı altında sınıflandırmaya tabi tutulmuşlardır [1].

1.7.1.1.2.2. Düşük Hızlı Patlayıcılar

Patlama hızı 1000 m/sn den düşük olan patlayıcılara etkinliği düşük patlayıcılar denir. Etkinliği düşük patlayıcıların (kara barut 400 m/sn vs.) infilak etmedikleri sadece yandıkları ileri sürülmektedir.

Harmanlama yöntemiyle elde edilen etkinliği düşük patlayıcılar genellikle itici görevi görür. Yanma olayı patlayıcı karışımın bir parçacığından diğerine sirayet ederek ilerler, gazlar giderek çoğalır ve parçalanma etkisi daha fazla olan patlama olayı gerçekleşir. Bu yüzden etkinliği düşük patlayıcılar fişek ve mermilerde itici (fırlatıcı), el yapımı bombalarda dolgu malzemesi olarak ayrıca parçalanma gerektiren işlerde sıkça kullanılırlar [7].

Bu tür patlayıcılar yavaşça ama devamlı yanarlar. Bu neden ile yüksek hızlı patlayıcılara göre yıkıcılıkları daha azdır. Yanma olayı yavaş gerçekleştiğinden hacimsel büyümesi de yavaş olur bu durumda kontrol edilebilmesi daha kolay olur. Bu türe ait en belirgin patlayıcılara örnek olarak kara barut, dumansız barut (tek bazlı, çift bazlı, üçlü bazlı) veya roket yakıtları (Propellantlar) örnek gösterilebilir. Roket Yakıtları yanma için gerekli olan oksijeni kendi içlerinde bulundurduklarından yanıcıdırlar ve bu yüzden mermi veya füzeye hareket kazandırmak için kullanılırlar. Ateşlemeden sonra yanarak katı halden gaz hale geçerler [1-2].

Reaksiyonun başlaması ile bir dizi şeklinde birbirini takip eden yanma şeklidir. Bu tür patlayıcılarda patlama değil yanma gerçekleşir. Genel olarak itki kuvvetinde yararlanılan sistemlerde kullanılmaktadırlar. Vermiş olduğu reaksiyon itibari ile ses hızından yavaş ilerleyen bir mekanizmaya sahiptir. Havai fişek ve işaret fişeklerinde kullanılırlar. Amaç daha uzun sürecek olan reaksiyondan daha fazla istifade etmektir [2].

1.7.1.2. Kullanım Amaçlarına Göre Patlayıcılar

Kullanım amaçlarına göre patlayıcıları sınıflandıracak olursak;

- Fırlatıcılar,
- Tahrip ediciler,
- Detonatörler,

Olmak üzere ayırabiliriz [11].

1.7.1.2.1. Fırlatıcılar (Katı Yakıtlar)

Katı yakıtlar mermi ve roketleri hedefe ulaştırmak için kullanılırlar. Diğer patlayıcı tiplerinin aksine bu tür patlayıcılar patlamaz, bol miktarda gaz üretirler.

Modern tabanca fırlatıcı yakıtı, dumansız bir maddedir. Bu etil eter ve etil alkol karışımı nitro selüloz içerir. Uçak cephaneliklerinde ve uzun menzilli balistik füzelerde katı roket fırlatıcı yakıtı bulunur [9].

Reaksiyon sırasında aşırı miktarda gaz çıkışı ile fayda sağlayan paylayıcılar roket başlıklarının ve mermi çekirdeklerinin hedefe sevk edilmesi amacıyla kullanılırlar. Anormal bir durum olmadığı sürece (enerji birikmesi, yoğun basınç vb.) patlama özelliği yoktur. Günümüz koşullarında dumansız olanı tercih edilmeye çalışılmaktadır. Duman oluşumu atım yapılan mekanizma üzerinde tortu bırakacağı için bertaraf edilmeye çalışılır. Mekanizma için korozyon ve tutukluk, atıcı için olumsuz koşullara sebep olması dolayısıyla tercih edilmemektedir [2].

Katı yakıtlar yaygın silah ve roket tahrik uygulamalarında kullanılır. Bunlar çok enerjik ve gaz halinde yüksek yanma, sıcaklık üreten ürünlerdir. Bir yakıtın bir birim hacmin de oluşturulan enerji, enerji yoğunluğu olarak adlandırılır. Katı yakıtlar yüksek malzeme yoğunluğu itici gücü üretmek için gerekli olan yüksek enerji yoğunluğuna yol açar. Gemilerde bir roket üzerinde istenen itmeyi üretmek için kontrollü bir şekilde (tutuşma) yakılırlar [12].

Katı bir yakıt örneği; oksitleyici, bağlayıcı, plastikleştirici olarak çeşitli kimyasal maddeler, sertleştirici stabilizatör ve çapraz bağlama maddesi içerir. Belirli bir kimyasal bileşim, belirli bir görev için istenen yanma özelliklerine bağlıdır. Katı yakıtlar genellikle uzay çalışmaları, füzeler ve silahlar gibi özel uygulamalar tarafından sınıflandırılır. Farklı kimyasal maddeler ve bunların oranları farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri, yanma karakteristikleri ve performansına neden olur [12].

Katı yakıtlar iki tip olup (Homojen ve Heterojen) bunlar içindeki yapı içerikleri ve birbirleriyle bağlantı durumlarıyla farklılık gösterirler.

Homojen bir yakıtın içinde bileşenler birbirleriyle kimyasal olarak bağlanırlar ve sonuçta oluşan fiziksel yapı doğrusal homojendir. Homojen yakıtlara tipik örnekler;

➤ Tek bazlı (NC ve katkıları), yakıtların ana bileşeni nitroselüloz (NC) dür. NC çözücü olarak etil alkol ile jelatinize edilir. NC ağaç ya da pamuktan elde edilen doğal selüloz fiberleri ve çeşitli organik nitrat içeren karışımının asidik nitrasyonu ile üretilir. Çok az miktarda kimyasal stabilizatör ve alev önleyici ilave edilir. Yüzeyi yumuşak tutmak için yakıt taneciği Karbon siyahı ile kaplanır [12].

➤ Çift bazlı (NC, NG ve katkıları), yakıtlar en eski yakıtlardan biridir. Bunlar neredeyse dumansız olarak bilinirler. Çift bazlı yakıtların ana bileşenleri nitroselüloz ve nitrogliserin, dietilenglikoldinitrat gibi enerjik nitrat esterleridir. Bu nitrat esterleri oda sıcaklığında sıvıdırlar ve homojen yapı içinde fiziksel jelleşme için kullanılırlar. Üretim yöntemi olarak döküm ve presleme (extruzyon) olarak ikiye ayrılırlar [12].

➤ Üç bazlı (NC, NG, NQ ve katkıları) yakıtlardır. Çift bazlı yakıtlara nitroguanidin (NQ, $CH_4N_4O_2$) eklenerek üç bazlı yakıtlar elde edilebilir. NQ nispeten yüksek miktarda hidrojen atomu içerir. Buda yakıtın yanma ürünlerinin ortalama molekül ağırlığını düşürür. NQ yerine kristal AP, HMX veya RDX parçacıkları kullanılırsa yakıt modifiye edilmiş çift bazlı yakıt diye adlandırılır (CMDB) [12].

Bir heterojen veya kompozit yakıtın içinde bileşenler fiziksel olarak karıştırılır buda heterojen bir fiziksel yapı oluşmasına sebep olur. Heterojen veya kompozit yakıt kristal partiküllerden oluşur. Bu kristal partiküller oksitleyici olarak görev yapar. Bunların diğer bileşeni de organik plastik yakıtlardır. Oksitleyici parçacıkların bir arada tutunması için bağlayıcı olarak görev yapar.

Oksitleyici malzeme olarak kullanılan bileşikler genellikle AP, AN, ADN, RDX, HMX 'dir. En genel bağlayıcılar hem inört (bunlar tipik olarak HTPB, Balistik düzenleyiciler ve çapraz bağlanma ajanları) hem de aktif (NG, NC, Polieter polimerleri ve Azit polimerler GAP, BAMO ve AMMO) olabilir [12].

1.7.1.2.2. Tahrip Edici Patlayıcılar

Tahrip patlayıcılar madenlerde ve tünel inşaatlarında kullanılırlar. Bu tür patlayıcıların en önemlisi dinamit olup içeriğinde nitrogliserin, nitroselüloz, amonyum nitrat, odun ve buğday unununun karıştırılıp silindirik bir kap veya kâğıt içine yerleştirilmesinden ibarettir. Kullanım yerindeki istekler ve gücüne göre karışım miktarı ve oranı değiştirilebilir [1-13].

MKEK Barutsan Roket ve Patlayıcı Fabrikası bünyesinde üretilen jelâtin dinamit tünel açmak ve sualtında tahribat yapmak için kullanılır. Yeraltı metal madenciliğinde önemli ölçüde kullanılır. Yüksek tahribat etkisine sahip olup, %25 - %50 arasında değişen Nitrogliserin içerirler.

Amonyum nitrat içeren patlayıcılar ucuz ve güvenli olduğundan yıkım amacı ile inşaatlarda, maden çıkarmak amacı ile maden ocaklarında, tünel açmak amacı ile yol yapım çalışmalarında kullanılır. Genel olarak bu amaçlar için kullanılan patlayıcı Amonyum Nitrat Fueloil (ANFO) 'dir. Muhafaza edilme kolaylığı olduğu için ve kolay ulaşılabilir olduğu için tercih edilirler. ANFO %95 amonyum nitrat %5 fueloil karışımından meydana gelir. Kayalarda açılan deliklere kolayca yerleştirilebildiğinden taş ocaklarında kullanılırlar [2,9].

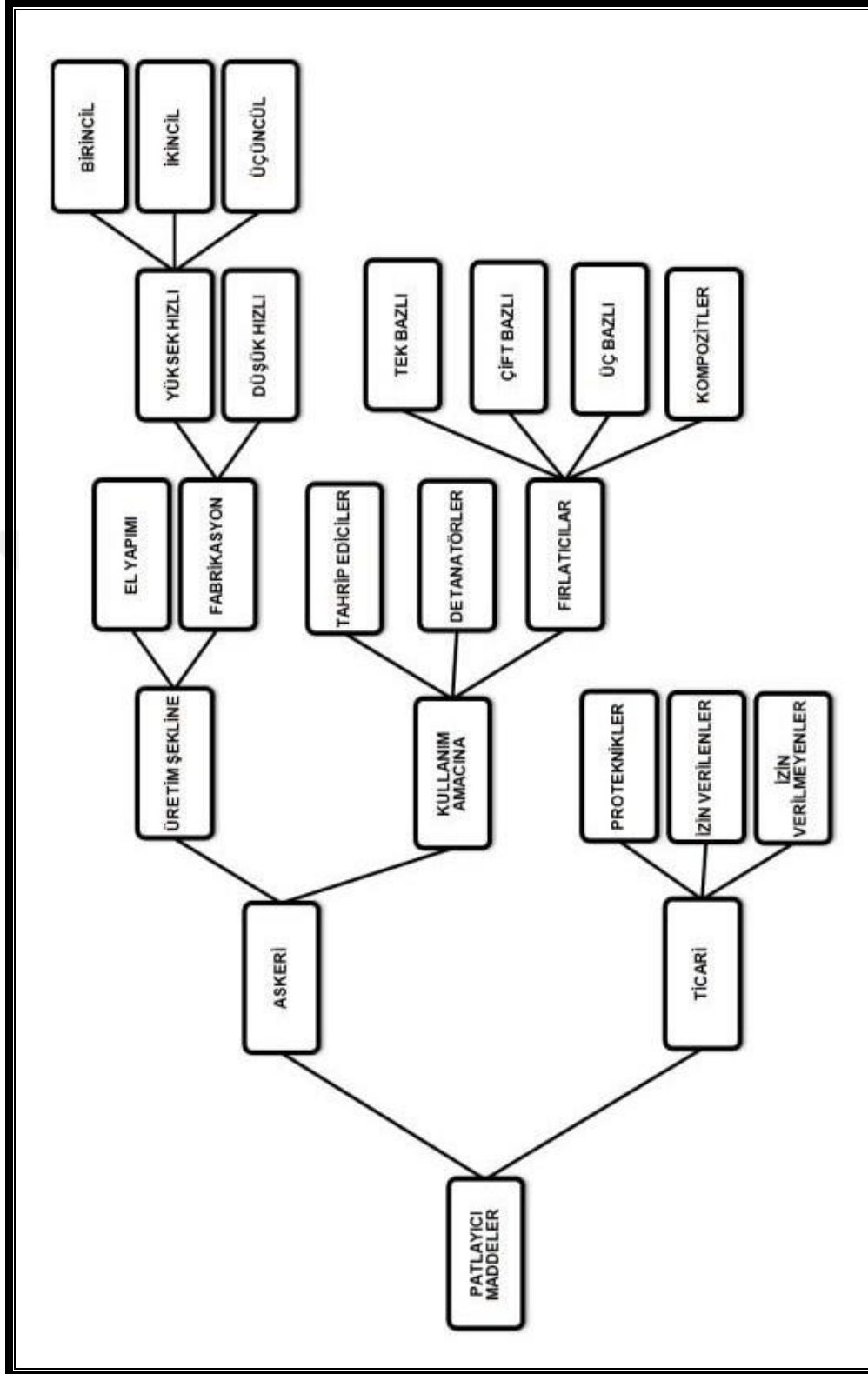
1.7.1.2.3. Detonatörler

Detonatör (ateşleyici) patlayıcılar, hassasiyeti düşük patlayıcıları ateşlemek amacıyla kullanılırlar. Hassas patlayıcıdır bu neden ile çok ufak bir sıkıştırmada hızlıca ateşlenirler [13].

Ateşleyici anlamına gelen ve düşük hassasiyette olan patlayıcıları ateşlemek amacıyla kullanılan hızlı bir şekilde ateş alabilen ve hızlı bir şekilde enerjisini ortaya çıkarabilen patlayıcı özellikli maddelerdir [11].

Çalışma prensibi olarak; yüksek ısı, yüksek enerji ya da basınç etkisi gerektiren ana ateşleyici maddeye tesir edebilmesi için kullanılır. Ana ateşlemede itki kuvveti oluşturacak olan maddeye tesir etmesi ile patlatma yapılacaksa patlatma etkisi, itki kuvveti uygulanacaksa itki etkisi gözlemlenir [14].

Detonatörlerde kullanım için ideal maddelere Cıva fulminat ve kurşun azodür örnek verilebilir. İkinci bölge ateşleyicisi olarak ise; RDX ve tetril gibi maddeler örnek verilebilir [2].



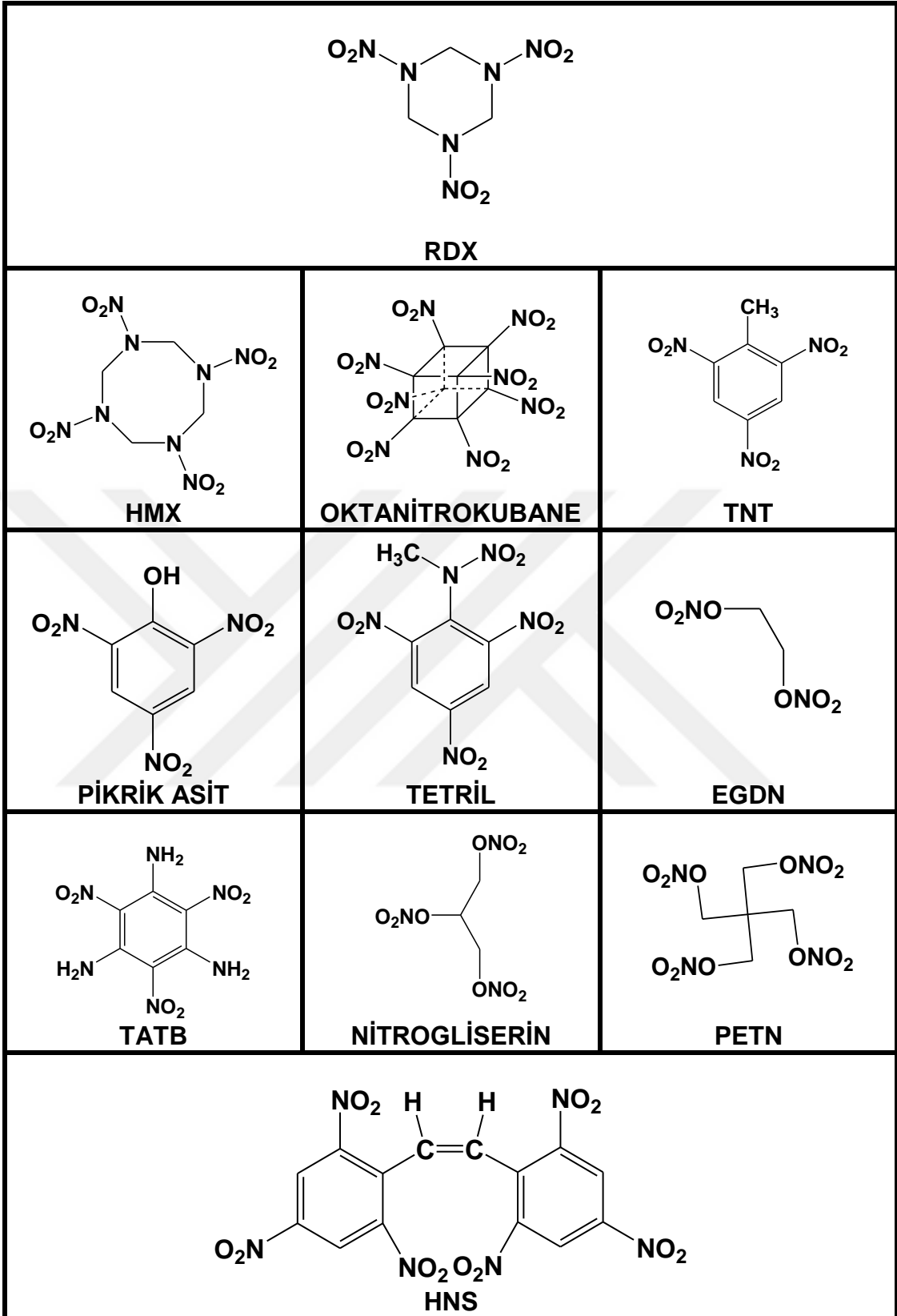
Şekil 1.1. Patlayıcı Maddeler Tablosu [2]

1.8. Siklotrimetilen Trinitramin (RDX)

Patlayıcılar sınıfına en son eklenen, nitramin içerikli organik nitrat patlayıcılardır. Bu sınıfın en önde gelen üyesi Siklonit, Hekzojen, T4 ve Siklotrimetilen trinitramin olarak da adlandırılan RDX IUPAC isimlendirmesinde adı 1,3,5-Trinitroperhidro-1,3,5-triazin'dir. RDX ismi bir kısaltmadır ve İngilizler II. Dünya Savaşı sırasında İngilizce "Research and Development Explosive" veya "Royal Demolition Explosive" den oluşmaktadır [15].

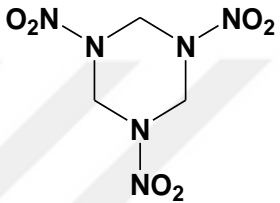
Şekil 1.2 'de bazı patlayıcıların kimyasal şekilleri, Çizelge 1.1 'de ise RDX'in kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir.





Şekil 1.2. Bazı Patlayıcıların Kimyasal Şekilleri [16]

Çizelge 1.1. RDX 'in Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri [19]

| RDX | AÇIKLAMALAR |
|-----------------------------|--|
| Yaygın İsmi | RDX (Royal Demolition Explosive) |
| CAS. No | 121-82-4 |
| IUPAC Numarası | 1,3,5-Trinitroperhidro-1,3,5-triazin |
| Formülü | $C_3H_6N_6O_6$ |
| Kimyasal Şekli |  |
| Yoğunluk | 1,806 g/cm ³ |
| Molekül Ağırlığı | 222,12 g/mol |
| Erime Noktası | 204,5 °C TIP I 192 °C TIP II |
| Kaynama Noktası | 234 °C |
| Asetonda Çözünme (%) | 6,81 20 °C |
| Dökme Yoğunluğu | 1,60 g/cm ³ |
| Kristal Sertliği | 2,5 Mohs |
| Patlama Basıncı | 347 kbar 1,80 g/cm ³ |
| Patlama Hızı | 8639 m/s 1,767 g/cm ³ |
| Patlama Sıcaklığı | 3600 K 1,0 g/cm ³ |
| Kalori | 1370 cal/g |

RDX ilk olarak 1899 yılında fare zehri olarak üretilmiş olmasına rağmen, patlayıcı özelliklerinin 1920 yılına kadar önemi anlaşılmamıştır. Sonraki yıllarda RDX 'in fare zehri olarak sivil kullanımı sınırlandırılmıştır. RDX, petrolden üretilen bir ham madde olmadığından petrol sıkıntısının çekildiği II. Dünya Savaşı sırasında yaygın olarak kullanıldı. Trinitrotoluen (TNT) den sonra RDX dünyanın en yaygın kullanılan ikinci askeri patlayıcısıdır.

RDX, patlatıcılarda temel yük olarak yaygın olarak kullanılır. En yaygın kullanım alanları TNT temelli ikili patlayıcılarda ve plastik-bağlı patlayıcılarda birincil bileşen olaraktır. Kompozisyon A ve Kompozisyon C gibi mühimmatların hemen hemen her türüsünde patlayıcı dolgu olarak kullanılmıştır. Ayrıca Torpex, Siklotoller, HBX vb. gibi kompozit patlayıcıların Semtex-H, PVA-4 vb. gibi plastik patlayıcıların bir bileşeni olarak da kullanılmaktadır [17].

RDX, askerî patlayıcılar arasında parçalama etkisi yüksek olan güçlü patlayıcılardandır. Pentaeritrol tetranitrat (PETN, $C_5H_8N_4O_{12}$) ile hemen hemen aynı güce sahiptir. Eter, alkol, kloroform ($CHCl_3$), aseton (C_3H_6O), petrol eteri ve karbon tetraklorür (CCl_4)'de çözünmez, sadece sıcak benzen (C_6H_6) – ksilen ($C_6H_4-(CH_3)_2$) karışımında ve suda çözünür [18].

RDX, PETN'e göre daha düşük duyarlıklı ve termal açıdan da daha duyarlı olduğu için II. Dünya savaşı sırasında kullanımı askeri önem kazanmıştır. RDX, çarpma ve sürtünme yolu ile ateşlemeye karşı çok hassas olduğu için kristalleri vakslar, yağlar ya da gres ile kaplanması yolu ile duyarsızlaştırılmaktadır. RDX içeren duyarsız patlayıcılar RDX kristallerinin polimerik bir matris içerisinde hapsedilmesi yolu ile de elde edilebilir. Bu tip patlayıcılar polimer bağlı patlayıcılar (PBX) olarak adlandırılırlar ve kaza sonucu ateşlemeye karşı daha düşük hassasiyete sahiptirler [6].

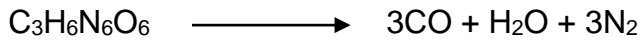
Amerika Birleşik Devletlerinde, Vietnam Savaşı sırasında (1964) yalnızca Holston Ordusu Mühimmat Tesisi günde yaklaşık 340 ton RDX ve Siklotetrametilen tetranitramin (HMX, $C_4H_8N_8O_8$) birlikte üretilmiştir. RDX, KA ve K prosesi olarak adlandırılan iki yöntem ile sentezlenmektedir.

İngilizlerin üretimi olan KA prosesi üretimi işleminde hekzametilentetramin doğrudan nitratlanır; bu bir nitrik asit, amonyum nitrat, asetik anhidrit ve asetik asit karışımı ile yapılan bir üretim şeklidir [17].

RDX bu süreç de nispeten saf üretilir. Safsızlık olarak yaklaşık %10 HMX veren sürekli yüksek verimli bir proses olarak geliştirilmiştir. K prosesinde ise asetik anhidrit kullanılmadan, hekzamin dinitrat, amonyum nitrat ve nitrik asitten RDX sentezi yapılmaktadır. RDX, suyla yıkanır ve asetondan geçirilerek yeniden kristallendirilir. Genel olarak yüksek patlayıcılar, büyük miktarda enerjiyi anında serbest bırakabilen ve onları çevreleyen nesnelere üzerinde çeşitli etkileri olan karışımlardır [20].

Taşıma ve depolama sırasında RDX A sınıfı patlayıcı olarak adlandırılır ve %10'dan daha az su ile ıslak olarak sevk edilir. RDX, Uyumluluk Grubu 1.1'dir. A'da kuru veya Uyumluluk Grubu D'de ıslak halde saklanabilir. Islak veya kuru, Depolama Sınıfı RDX 'in depolamadaki stabilitesi ve birçok nitrat ester patlayıcısına göre darbe ve sürtünmeye karşı düşük duyarlılığı günümüzde RDX'in en çok kullanılan patlayıcı materyal olmasını sağlamıştır [13].

RDX molekülünün ürünlere parçalanma denklemi:



şeklindedir [21].

1.8.1. RDX'in Kullanım Yerleri

RDX 'in çokça kullanıldığı askeri patlayıcı kompozisyonları aşağıdaki gibidir. Şekil 1.3 'de Bazı kimyasal patlayıcıların kullanım yerleri gösterilmiştir. Çizelge 1.3 'de Bazı patlayıcıların detonasyon hızları gösterilmiştir.

1.10.1.1. Kompozisyon Patlayıcılar

RDX karışımı plastik patlayıcılara verilen bir isimlendirmedir.

1.8.1.1.1. Kompozisyon A

Kompozisyon A, RDX 'den oluşan bir plastik patlayıcıdır. Kompozisyon A, ordu tarafından kara mayınlarında, 2,75 ve 5 inç roketlerde kullanılır. Kompozisyon A3 patlayıcıları ise RDX ve balmumundan üretilmiştir. Kompozisyon A3, %91 RDX ve %9 duyarsızlaştırıcı balmumu içeren balmumu kaplı, granül bir patlayıcıdır. Kompozisyon A3 mermilere doğrudan bastırılır. Kompozisyon A3 higroskopik (nem çekici) değildir. Kompozisyon A3, TNT 'den çok daha duyarlı ve güçlüdür. Kompozisyon A, kaplamak için kullanılan balmumunun rengine bağlı olarak beyaz veya bej olabilir. Orta kalibreli mermiler için dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır [15].

1.8.1.1.2. Kompozisyon B ve B3

Kompozisyon B, %59,5 RDX, %39,5 TNT ve %1 balmumundan yapılır ve içerisine duyarsızlaştırıcı maddeler eklenir. Kompozisyon B ordu tarafından kara mayınlarında, roketlerde ve mermilerde kullanılır.

Kompozisyon B 1,65 g/cm³ lük bir özgül ağırlığa sahiptir. İlk ateşleyici ve füyelerde kullanılır.

TNT, RDX 'in hassasiyetini düşürür ve erime noktasından dolayı malzemenin belirli konsantrasyonlarda karışımını sağlar. Kompozisyon B 'nin patlama enerjisi TNT 'den biraz daha fazladır. Kompozisyon B de higroskopik değildir, rengi sarıdan kahverengiye kadar değişmektedir. Kompozisyon B, tüfek bombalarının ve bazı harp başlıklarının doldurulmasında TNT 'ye alternatif olarak kullanılmıştır [15].

Kompozisyon B3 TNT içermeyen patlayıcı karışımlarının geliştirilmesi sırasında bulunmuştur. Araştırmalar temelde çok küçük boşluklar içermeyen TNT ve duyarsız RDX (HRDX) ile yapılmıştır. Kompozisyon B3 %60 RDX, %40 TNT içerecek şekilde yapılmıştır.

HRDX ile yapılan B kompozisyonunun reaksiyon şiddeti, patlama meydana geldiğinde aşırı derecede şiddetlidir. Ek olarak, araştırmacılar Kompozisyon B3'ün (IRDX / TNT) reaksiyonunun saf TNT veya saf IRDX' ten daha şiddetli olduğunu gözlemlemiştir [15].

1.8.1.1.3. Kompozisyon C1, C2 ve C3

Kompozisyon C1, %88,3 RDX ve %1,7 plastikleştirici yağdır. Kompozisyon C3 ise %77 RDX, %3 Tetril, %4 TNT, %1 Nitroselüloz (NC), %5 Mononitro toluen (MNT) ve %10 Dinitro toluen (DNT)' dir. Son iki bileşik patlayıcı olsalar da yağlı sıvılardır ve amacı karışımı plastikleştirmektir. Kompozisyon C3 ve Kompozisyon C2 arasındaki temel fark, plastik nitelikleri artıran %3 Tetril yerine %3 Tetrilin eklenmesidir. Değişiklikler, plastisitesini geniş bir sıcaklık aralığında tutmak, yağ sızıntısı olmayacak kalıplı ve şekilli şarjlar için ideal bir patlayıcı olan plastiksi-macunsu bir bileşim elde etmek amacıyla yapılmıştır.

Kompozisyon C3, TNT 'den yaklaşık 1,35 kat daha güçlüdür. Kompozisyon C3'ün erime noktası 68 °C olup asetonda çözünür. Patlama hızı yaklaşık 7925 m/s dir. Rengi açık kahverengidir. Kompozisyon B 'de olduğu gibi Kompozisyon C de silah mermisi ana yükü olarak kullanılmaktadır [15].

1.8.1.1.4. Kompozisyon C4

Kompozisyon C4 kolaylıkla şekil verilebilmesi ve daha geniş bir ısı aralığında kullanılabilmesi olanaklarını sağlayan bir patlayıcıdır. Şekillendirilebilmesi ve istenen büyüklükte parçalara bölünebilmesi sayesinde özellikle tahrip

işlemleri için idealdir. Kompozisyon C4 çok yüksek patlama hızına ve kalitesine sahip askerî bir plastik patlayıcıdır. A4'ten sekiz kat daha etkili yüksek kalitede ve yüksek patlama hızına sahiptir. RDX, C4'ün toplam ağırlığının %91'ini oluşturur. 1960'larda geliştirilmiştir. C1, C2 ve C3 isimlerindeki plastik patlayıcı ailesinin bir üyesidir.

Kompozisyon C4'ün %91 RDX, %2,1 Poliizobütilen, %1,6 Motor yağı ve %5,3 2-etilheksil sebakat içerir. Kahverengi ile açık beyaz tonları arasında değişen renklerde olabilir, kokusuzdur. Kompozisyon C4'ü patlatmak için elektrik ya da elektriksel olmayan devreler kullanılabilir [9,15].

1.8.1.2. Torpido Patlayıcılar

İkinci Dünya Savaşı yıllarında Alman deniz altı tehdidine karşı İngilizler tarafından üretilmiştir. Bu yıllarda üzerinde çalışılan bütün kompozit patlayıcılar içinde en güçlüsü TORPEX'dir. TORPEX ismi "TORPedo EXplosive"den Türkçeye Torpido Patlayıcısı olarak çevrilmiştir. Sonraki yıllarda Torpex bileşimlerinin hassasiyetlerini azaltmak için ayrıca karışıma bir miktar parafin eklenmiştir [22].

Çizelge 1.2'de torpido patlayıcılarının çeşitli karışımları gösterilmiştir

TNT ile kıyaslandığında patlama hızı yüksek ancak daha hassas olan bir patlayıcıdır. Torpex 'in içeriğinde RDX, TNT, Alüminyum, Wax ve duyarsızlaştırıcılar vardır. İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra torpido patlayıcılarında Hekzahidro-1,3,5 Trinitro-8-Triazin (HBX veya HBX-1) kullanılmaya başlanmıştır. Harp başlıklarında, deniz mayınlarında, su bombalarında yaygın olarak çeşitli torpido ve kara mayınlarında kullanılmıştır [15].

Çizelge 1.2. Torpex Türlerinin Çeşitli Karışımları [22]

| Karışım Yüzdesi (%) | Torpex | Torpex-1 | Torpex-2 | Torpex-3 |
|---------------------|--------|----------|----------|----------|
| RDX | 45,0 | 42,0 | 41,3 | 41,4 |
| TNT | 37,0 | 40,0 | 39,7 | 39,5 |
| Alüminyum | 18,0 | 18,0 | 18,8 | 17,9 |
| Parafin | - | - | 0,7 | 0,7 |
| Kalsiyum klorür | - | - | - | 0,5 |

1.8.1.3. Hekzahidro-1,3,5 Trinitro-8-Triazin (HBX)

HBX; TNT, RDX, alüminyum, lesitin ve balmumundan yapılmış bir patlayıcı karışımıdır. İkinci Dünya Savaşı sırasında HBX, bombalarda ve torpidolarda kullanılan TORPEX'in yerini almıştır. 2,75 inç "Mighty Mouse" roketinin savaş başlığı HBX (%40 RDX, %38 TNT, %7 alüminyum tozu ve %5 duyarsızlaştırıcı) veya Kompozisyon B ile doldurulur [15].

1.8.1.4. Plastik Bağlı Patlayıcı (PBX)

İdeal yüksek enerjili patlayıcı, farklı gereksinimleri dengelemelidir. PBX türü patlayıcılar parçalar halinde kolay şekillendirilebilir, ancak sıcaklık, basınç veya mekanik gerilme sonucu oluşan deformasyona karşı dayanıklıdır. İsteğe bağlı olarak patlaması kolay olmalı, ancak yanlışlıkla patlaması zor olmalıdır. Patlayıcı, temas ettiği tüm malzemelerle de uyumlu olmalı ve istenen niteliklerini süresiz olarak korumalıdır.

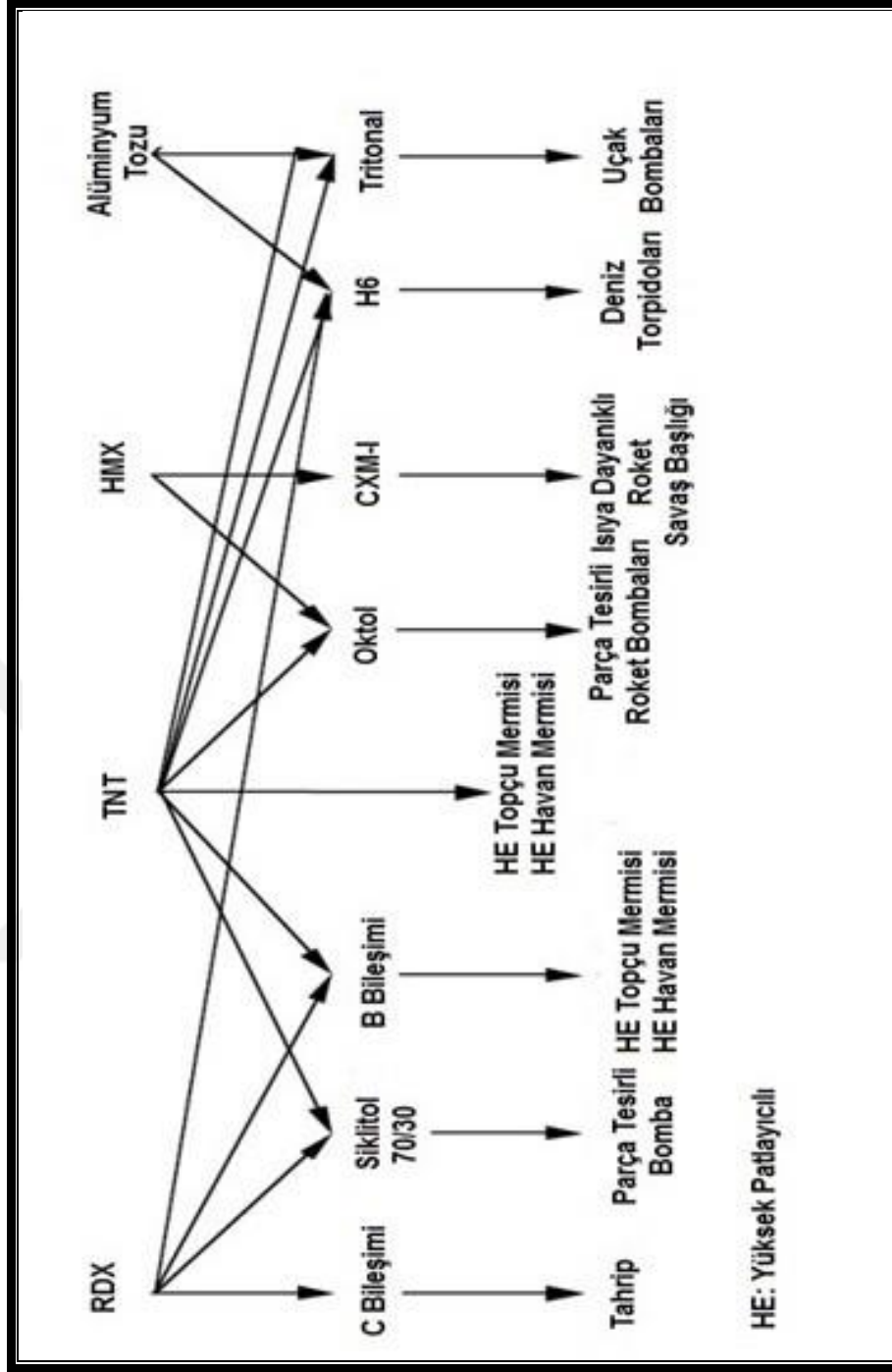
1947'de Los Alamos'ta ki bilim adamları, ilk PBX 'i ürettiler. Daha sonra PBX 9205 olarak adlandırılan bir RDX polistiren formülasyonunu oluşturdular.

Bir PBX kalıplama tozunun preslenmesi onu katı bir kütleye dönüştürür, polimer bağlayıcı hem mekanik sağlamlık hem de kazara patlamalara karşı azaltılmış hassasiyet sağlar. Bağlayıcı seçimi sertliği, güvenliği ve dengeyi etkiler [8].

PBXN-106 ise yeni plastik bağlı patlayıcılardan biridir. Plastikleştirilmiş bir poliüretan kauçuk karışımı içine RDX karışımı homojen bir şekilde dağıtılmış ve döküm ile muamele edilmiş bir patlayıcı bileşimdir. Sertleştikten sonra malzeme kolayca sıvı hale getirilemez. Bitmiş malzeme esnektir ve geleneksel döküm veya preslenmiş patlayıcılardan çok daha fazla mekanik şok emer [15].

1.8.1.5. Semtex

Semtex, hem RDX hem de Pentaerythritoltetranitrate (PETN, $C_5H_8N_4O_{12}$) içeren bir patlayıcıdır. Çek yapımı bir patlayıcı olan Semtex birçok terörist eylemde kullanılmıştır. SEMTEX kokusuz bir plastik patlayıcıdır. Üç kilogram Semtex patlayıcısı iki katlı bir binanın yıkılmasına yetecek kadar güçlüdür. TNT 'den iki kat daha güçlü olan ve geleneksel güvenlik cihazlarında neredeyse görünmeyen esnek, kokusuz bir maddedir. Küçük bir kaset kaydedicide gizlenebilir [15].



Şekil 1.3. Bazı Kimyasal Patlayıcıların Kullanım Yerleri [17]

Çizelge 1.3. Bazı Patlayıcıların Detonasyon Hızları [23]

| Patlayıcı Adı | Detonasyon Hızı |
|--------------------|-----------------|
| | m/sn |
| PETN | 8300 |
| RDX | 8350 |
| TNT | 6900 |
| Tetril | 7100 |
| Amatol 80/20 | 4900 |
| A3 Bileşimi | 8100 |
| B Bileşimi | 7800 |
| C4 Bileşimi (M112) | 8040 |
| Tetritol 75/25 | 7000 |

Çizelge 1.3 'de Nispi etkinlik faktörü Trinitrotoluen (TNT) için 1 (bir) alınmıştır. Detonasyon; patlatma sonucu meydana gelen şok dalgalarının birim zamanda aldığı yol olup, birimi m/sn 'dir [23].

1.9. Üretim ve Maruz Kalma Tehlikesi

RDX heksaminin, asetik asit ve ya asetik anhidritli bir çözücü karışımı içerisinde amonyum nitrat ve nitrik asit ile nitratlandığı Bachman işlemi kullanılarak üretilir. RDX üretimi azot oksitler, kükürt oksitler, asit sisi ve reaksiyona girmemiş bileşenler içerir.

Üretimi sırasında RDX 'e maruz kalan başlıca mesleki maruziyet ince toz parçacıklarının solunmasıdır. Yutma ayrıca olası bir maruz kalma yolu olabilir ancak deriden zayıf bir şekilde emilir [17-24].

RDX 'e mesleki olarak maruz kalma konusunda çalışanlar arasında en büyük potansiyel eritme, yükleme ve bakım işlemleriyle ilgili operasyonlarında ortaya çıkar. Kurutma, soğutma işlemlerinde toz RDX işleyen az sayıda İtalyan ve Alman işçinin RDX 'in toksik etkisine maruz kaldığı bildirilmiştir. Mekanik bir havalandırma kullanılmadığından, çalışanların el yıkama ve sağlık bilgisi önlemlerini uygulamadığından cilt ve hava kirlenmesine neden oldu. Kanunlarda önerilen, izin verilen havadaki RDX konsantrasyonu en fazla 1,5 mg/M³' dir. Ancak hepsi iyileşmiş ölümle sonuçlanan bir zehirlenme yaşanmamıştır.

Yine Vietnam Savaşı sırasında Askeri Birliklerin saha operasyonları sırasında %91 RDX içeren C4 plastik patlayıcı maddeye maruz kaldıklarında etkilendikleri görülmüştür. Bu saha maruziyetleri C4'ün bir sarhoş edici madde olarak çığnendiği ve yemek pişirmek için yakıt olarak kullanıldığı için meydana gelmiştir [15-25].

RDX 'in çevreye yayılması, sadece üretim tesislerinden değil, aynı zamanda RDX 'in deşarj edildiği yüzeysel sularda ve yakın yer altı sularında da olabilmektedir. Savaş gereçleri üreten bir tesisinin atık kalıntılarının 6,5 km² boyunca yer altı suyunu kirlettiğini ve bu çalışmadan yola çıkarak RDX 'in TNT 'ye göre daha kalıcı olduğunu rapor etmişlerdir. Bazı cephane tesislerinin yakınındaki toprakta ve yeraltı suyunda kirlenme görülmesine rağmen, RDX 'in higroskopik olması ve sudaki düşük çözünürlüğü çoğu durumda yayılımını sınırlamıştır [15-21].

İnsanlarda RDX 'in mide-bağırsak emilimi yavaş ama tam olup maruziyet sonrası kandaki seviyeleri yaklaşık 12 saat sonra en yüksek seviyeye ulaşır. RDX seviyesi en yüksek böbreklerde görülür. RDX maruziyeti için tedavinin temeli, kişiyi maruziyetten uzaklaştırmadır. Nöbet geçiren hastalara fenobarbital içerikli ilaçlar verilmelidir [15-21].

1.10. Patlayıcı Madde ve Atıklarının Bertarafı

Patlayıcı madde üretimi esnasında ortaya çıkan atıkların, hatalı üretimlerin, bekletilmekten ya da uygun olmayan depolama şartlarından dolayı özelliğini kaybetmiş olan patlayıcı maddelerin belirli bir prosedüre göre bertaraf edilmesi (imha edilmesi) gerekmektedir. Kendi başına bir tehlike kaynağı olan patlayıcı madde atıklarının depolanması, taşınması, imha edilmesi esnasında risklerin minimum değerlerde tutulması gerekmektedir [25,26].

Patlayıcı maddelerin imhası hususunda 19.09.1989 tarih ve 20287 sayılı Resmî Gazete' de yayımlanan "Patlayıcı Maddelerin Yok Edilme Usul ve Esaslarına Dair Yönetmelik" içeriğine göre hareket edilir [25,26].

Patlayıcı madde atıklarının imha edilmesinde kullanılacak olan yöntemle atıkların özellikleri değerlendirilerek karar verilir. İmha işlemi için dört farklı yöntem bulunmakta olup, bu yöntemler aşağıda tanımlanmaktadır.

- Yakarak imha: Saniyeli (emniyetli) fitil-mekanik fünye, barut tertibatı ya da mazot emdirilmiş bez kuyrukla ateşleyerek yakılması suretiyle yapılan imha işlemidir.
- Kavurarak imha: Özel olarak tasarlanmış kapalı ocaklarda püskürtme alevle veya elektrikli ısıtıcılarla yapılan imha işlemidir.
- Patlatarak imha: Patlayıcı maddenin elektrikli kapsül-manyeto ya da saniyeli (emniyetli) fitil-mekanik fünye ile ateşlenerek patlatılması suretiyle yapılan imha işlemidir.
- Uygun çözücülerle imha: Patlayıcı maddenin terkiğini bozarak yapılan imha işlemidir [25,26].

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Kullanılan Materyaller

Su banyosu: Termomac WB15

Manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı: IKA RH Basic.

pH Metre: HANNA HI2020-02 MODEL edge® Multi Parametre pH Metre.

Terazi: Sartorius CP 423S.

Etüv: Mikro test sıcaklık kontrollü.

Tepegöz karıştırıcı: Mekanik karıştırıcı 40 L TM-II7C

Evaporatör: Buchi R100 Rotary Evaporatör.

Reaktör: 4 boyunlu, 2L ve 4L olarak tasarlanıp imal edilen cam reaktör.

2.2. Kimyasal ve Sarf Malzemeler

Tez çalışmasında RDX sentezi için kullanmış olduğumuz kimyasallar analitik saflıkta olup piyasadan temin edilmiştir.

Hekzamin dinitrat ise hekzaminin nitrolanması ile elde edilmiştir.

Laboratuvar ortamında RDX sentezinde kullanılan kimyasallar Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

| Kimyasalın Adı | Formülü | Özellikleri |
|-------------------|-----------------------------|--|
| Hekzamin | $C_6H_{12}N_4$ | 140.1 g/mol CAS No:100-97-0 EC No: 202-905-8 |
| Hekzamin dinitrat | $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$ | Sentezlendi |
| Amonyum nitrat | NH_4NO_3 | 80.04 g/mol EC No:229-347-8 CAS No: 6484-52-2 |
| Nitrik asit | HNO_3 | İGSAŞ / KÜTAHYA |
| Sodyum bikarbonat | $NaHCO_3$ | 84.01 g/mol EC No: 205-633-8 CAS No: 144-55-8 |

2.3. Hekzamin Dinitrat Sentezi

Hekzametilentetramin heterosilik bir organik bileşiktir. Nitramine dayalı patlayıcıların üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Askeri patlayıcı olarak Siklotrimetilen trinitramin (RDX) ve Siklotetrametilen tetranitramin (HMX) üretiminde önemli bir hammaddedir. Beyaz, kristal toz şeklinde, patlayıcı bir maddedir [15].

Hekzaminden belirli bir gram tartıldı bir behere alındı ve üzerine saf su eklenip manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirildi. Çözelti düşük sıcaklıkta tutularak üzerine nitrik asit eklendi. Çöken HDN kristalleri filtre edildi. Elde edilen ürün etüvde kurutuldu [27].

2.4. Laboratuvar Ortamında RDX Sentezi

Belirli gram Hekzamin dinitrat ve belirli gram Amonyum nitrat katıları homojen olacak şekilde havanda karıştırıldı ve toz haline getirildi.

Elde edilen bu karışım, su banyosunda bulunan Nitrik Asit (HNO_3) çözeltisine eklendi. Sarı olan HNO_3 çözeltisinin şeffaf bir renk aldığı gözlemlendi. Daha sonra karışımın sıcaklığı artırıldı ve karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan beyaz kristaller suya hızlıca ilave edildi.

Oluşan beyaz çökelekli karışım buz banyosunda bekletildi. Karışım filtre edilerek RDX kristalleri toplandı ve kristaller üç kez soğuk su ile yıkandı. Asitliği gidermek için toplanan kristaller doygun sodyum bikarbonat çözeltisi ile gaz çıkışı devam etmeyene dek yıkandı.

2.5. Laboratuvar Testleri

Analizler 17.04.1999 tarihli MIL-DTL-398 D no'lu RDX Askeri Standartları Şartnamesi doğrultusunda yapılmıştır [28].

2.5.1. Erime Noktası

1 L lik beher içerisine yaklaşık 750 mL sıvı parafin eklenerek ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Sıvı parafin içine termometre yerleştirilerek sıcaklık 170 ± 5 °C gelene kadar yaklaşık 17-20 saat kadar ısıtma işlemine devam edildi. İki adet cam tüp içine 5'er gram RDX tartıldı. Cam tüplerin içine de termometre koyulup parafin banyosuna daldırıldı. RDX 'in erime noktası 195,0 °C ve 194,8 °C bulundu [28].

2.5.2. Elekte Kalan Madde

250 mL iki erlene 5'er gram RDX tartıldı. Erlenlere 50 °C 90' ar mL aseton eklendi ve RDX'in çözünmesi için 5 – 10 dakika karıştırıldı. Çözeltiler elekten geçirildi. RDX'in US. Standart 60 no'lu elekten kalan çözünmeyen madde miktarı 0,014 g ve 0,008 g olarak bulundu [28].

2.5.3. Asetonda Çözünmeyen Madde

250 mL lik iki erlene 5'er gram RDX tartıldı. Erlenlere 50 °C 90' ar mL aseton eklendi ve RDX'in çözünmesi için 5 – 10 dakika karıştırıldı. RDX'in Whatman 40 filtre kâğıdında kalan çözünmeyen madde miktarı 0,14 g ve 0,1 g olarak bulundu [28].

2.5.4. Asitlik

10 g RDX 50 °C ye ısıtmış 150 mL aseton ile 250 mL lik bir erlen içinde çözülür. 0,05 N Sodyum hidroksit (NaOH) ile metil kırmızısı veya fenolftalein indikatörü eşliğinde titre edildi. Bir tane de şahit çözelti yapıldı. RDX'in asitliği Nitrik Asit (HNO_3) ve Asetik asit'e (CH_3COOH) göre hesaplanır. Nitrik asit için (%) : 0,19 – 0,025, Asetik asit için (%) : 0,18 – 0,024 [28].

2.5.5. RDX Tayini

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile yapılan analizlerde %96,891 benzerlikte Siklotrimetilen trinitramin (RDX, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$) bulunmuştur [28].

2.5.6. HMX Tayini

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile yapılan analizlerde Siklotetrametilen tetranitramin (HMX, $C_4H_8N_8O_8$) içeriğine rastlanmamıştır. Asetik anhidrit ($C_4H_6O_3$) ile yapılan RDX üretim proseslerin de yan ürün olarak ve RDX içinde HMX görünmektedir. HMX miktarı RDX 'in tip ve sınıfını belirlemektedir [28].

2.5.7. Darbe Testi

5 adet darbe testi için 0,35 g RDX numunesi tartılarak katlana bilir kâğıt zımpara içine koyuldu. Darbe testi için 10 kg çekicin 0,50, 0,40, 0,35, 0,30 ve 0,25 metreden düşürülmesi ile yapılan çalışmada RDX 0,4 ve 0,5 metrede fonksiyon göstermiştir.

RDX 'in H50:BRUCETON Testi yöntemi ile %50 ihtimalde yapılan test çalışmalarında Darbe testi ise 1,89 J hesaplanmıştır.

2.5.8. Sürtünme Testi

RDX 'in H50:BRUCETON Testi yöntemi ile %50 ihtimalde yapılan test çalışmalarında sürtünme testi 181,71 N bulunmuştur.

2.5.9. Görünüş

Beyaz kristal toz halinde.

2.5.10. Nem Tayini

0,5 g RDX numunesi tartılarak Karl Fischer cihazında yapılan analizlerde %0,01 nem bulunmuştur.

2.5.11. Kalorimetrik Test Tayini

RDX 'in test çalışmalarında kalorisi 1359,38 cal/g bulunmuştur.



Çizelge 2.2. RDX 'in Yaş Analiz Tablosu

| TEST | TİP I RDX | TIP II RDX | Analiz Sonucu |
|--|----------------------|-----------------------|--|
| Görünüş | Beyaz Kristal Toz | | Beyaz Kristal Toz |
| Erime Noktası Tayini (°C) | 200,0 | 190,0 | 195,0 - 194,8 |
| Elekte Kalan Madde Miktarı (%) | 5 | 5 | 0,014 - 0,008 |
| Asetonda Çözünemeyen Madde Miktarı Tayini (%) | 0,05 | 0,05 | 0,14 - 0,1 |
| Kimyasal Bileşen Analizi / HMX İçeriği (%) | 5 0 | 17 4 | - |
| Kimyasal Bileşen Analizi / RDX İçeriği (%) | - | - | 96,281 - 96,891 |
| Nem | - | - | 0,01 |
| Darbe testi (J) | - | - | 1,89 |
| Kalori (cal/g) | 1370 | | 1359,38 |
| Asitlik (%) | 0,05 | 0,02 | Nitrik Asit İçin: 0,019 Asetik Asit İçin: 0,018 |
| Darbe Testi (+) Fonksiyon Gösterdi (-) Fonksiyon Göstermedi | - | - | 0,5 Metre (+) 0,4 Metre (+) 0,35 Metre (-) 0,30 Metre (-) 0,25 Metre (-) |

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Hekzamin Dinitrat Sentezi

Hekzamin nitralanarak RDX 'in ara maddesi olan Hekzamin dinitrat sentezlenmiştir. Katı halde olan Hekzamin derişik HNO₃ (d: 1,52 g/mL) ile reaksiyona sokulur. Beyaz kristaller biçiminde hemen çökeler, filtre edilerek ayrılır.

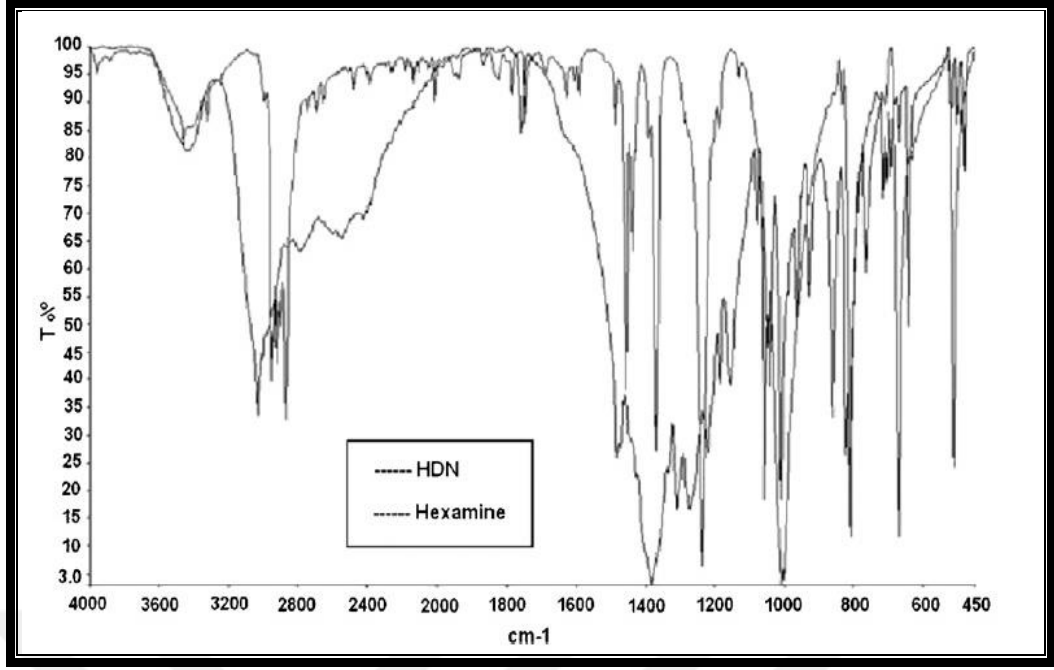
Sıcaklık parametrelerine özellikle dikkat edilmelidir. Çünkü Hekzamin dinitrat yüksek sıcaklıklarda bozunmakta ve verim azalmaktadır. Ayrıca nitratlı ürünler ekzotermik reaksiyon gösterme eğilimleri vardır. Yapılan sentez çalışmaları sırasında sıcaklığın yükselmemesine dikkat edilmiştir [29].

Çizelge 3.1. Hekzamin Dinitrat Verim Tablosu

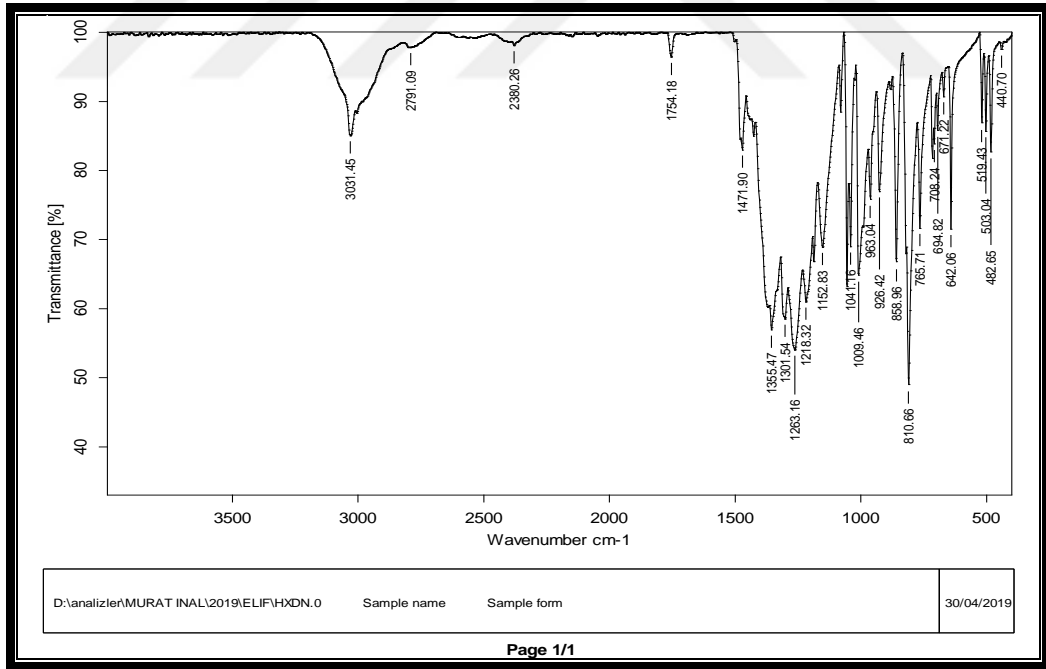
| | Sıcaklık (°C) | HNO ₃ (%) | Verim (%) |
|---|---------------|----------------------|-----------|
| 1 | 10 | 40 | 45,21 |
| 2 | 10 | 65 | 86,28 |
| 3 | 10 | 98 | * |

(*: Hekzaminin yapısı bozduğundan aşırı nitrat (NO₂) gazı çıkışı olmuştur. Reaksiyon ısı kontrol edilemediğinden HDN elde edilemedi.)

Bu deneyler sonunda %86,28 lik verim oranı elde edildi. Ürünün karakterizasyonu için FTIR spektrumu ve DSC Termogramı alınmıştır.

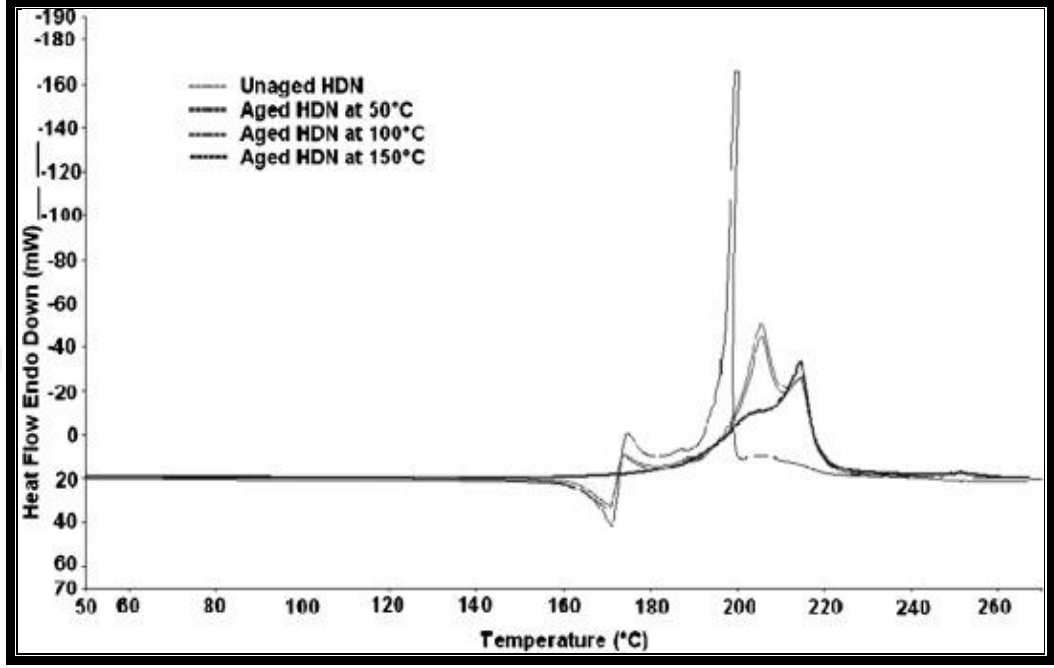


Şekil 3.1. HDN ve HMTA Literatürdeki Karşılaştırmalı FTIR Spektrumları [30]



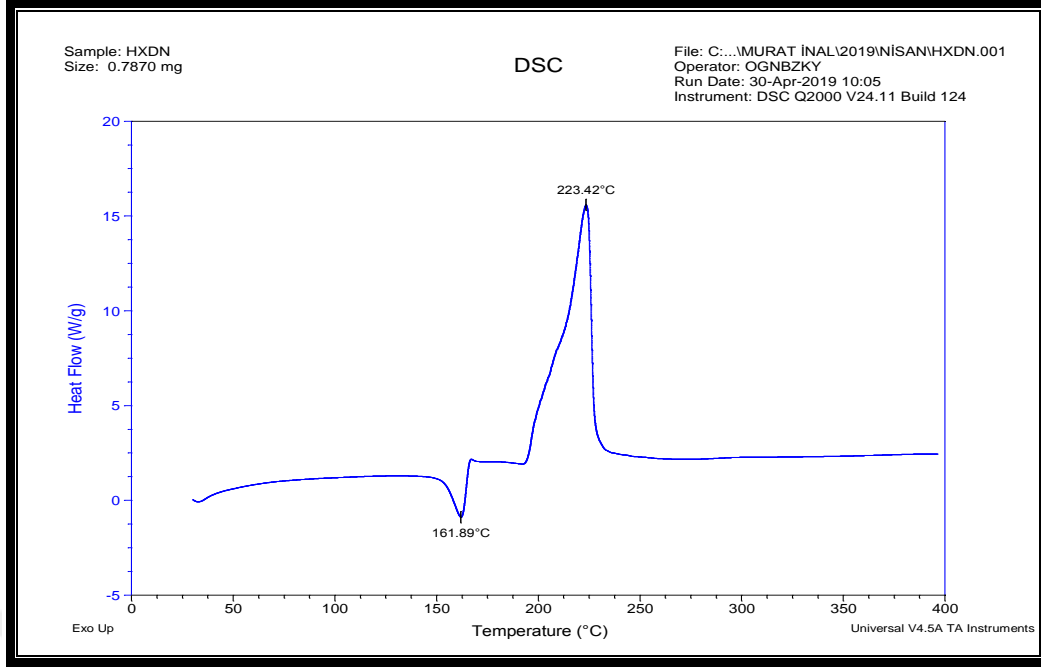
Şekil 3.2. Sentezlenen Hekzamin Dinitratın FTIR Spektrumu

HDN FTIR spektrumu; 642,06 cm^{-1} -859 cm^{-1} (NO eğilme, gerilme), 1263 cm^{-1} (O=NO₂ gerilme titreşimi) ve 1301–1355 cm^{-1} (NO₂ gerilme) 'deki karakteristik bantların farkı görülmüştür.



Şekil 3.3. HDN 'nin Literatürdeki DSC Termogramı [30]

Şekil 3.3'de HDN 'nin ekzotermik parçalanmasına ait diğer üç adet pik 50, 100 ve 150 °C de ki yaşlandırma sonucu bozulan HDN numunelerini göstermektedir [29].



Şekil 3.4. Sentezlenen HDN 'in DSC Termogramı

HDN Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC) ile yapılan analizlerinde erimesine karşılık gelen keskin endotermik (161,89 °C) pik, ardından HDN 'in (223,42 °C) termal parçalanması nedeniyle oluşan ekzotermik bir pik gösterir.

3.2. RDX Sentezi

Üç ayrı yöntem ile laboratuvar ortamında sentezlenen RDX' üretimi çalışmalarında Amonyum nitrat kullanılmıştır. Birinci yöntemde HDN 'den direk RDX üretimi yapılmıştır. Bu sentez yöntemiyle %61 verimde RDX elde edilmiştir.

İkinci yöntemde ise reaktör içindeki Nitrat derişimini arttırmak için ortama katı amonyum nitrat eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Bu sentez yöntemiyle %60 verimde RDX elde edilmiştir.

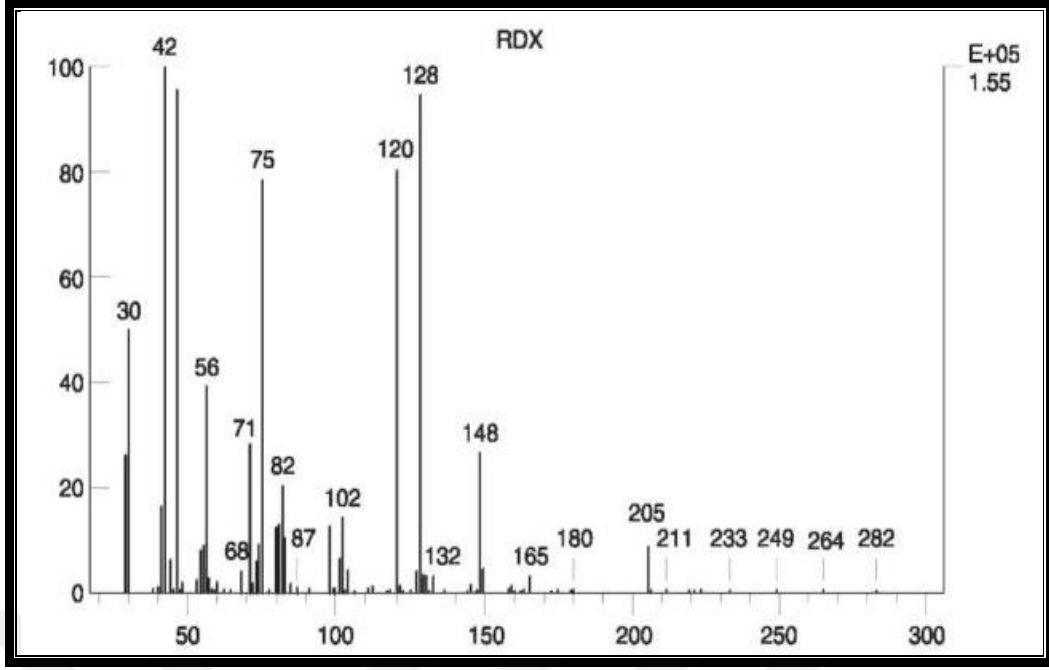
Üçüncü yöntemde ise diğer parametreler sabit tutularak sıcaklık değiştirilmiştir. Bu sentez yöntemi ile %73,62 verimde RDX elde edilmiştir.

Nitrik asidin reaksiyon sırasında hızlı eklenmesi sentez verimi ve saflığını olumsuz yönde etkilemekte ayrıca aşırı ve ani sıcaklık artışına sebep olmaktadır. Sıcaklık artışı her üç yöntemde de nitrat gazlarının serbest hale geçmesi sonucu asit sıçramaları ve aşırı gaz çıkışına sebep olmaktadır. Reaktör içinde oluşan RDX 'in de sıcaklığın etkisiyle ekzotermik reaksiyon göstermesi kaçınılmaz olmaktadır.

Nitrik asit konsantrasyonunun optimum koşullarda tutulması da reaksiyon verimini olumlu artırmıştır.

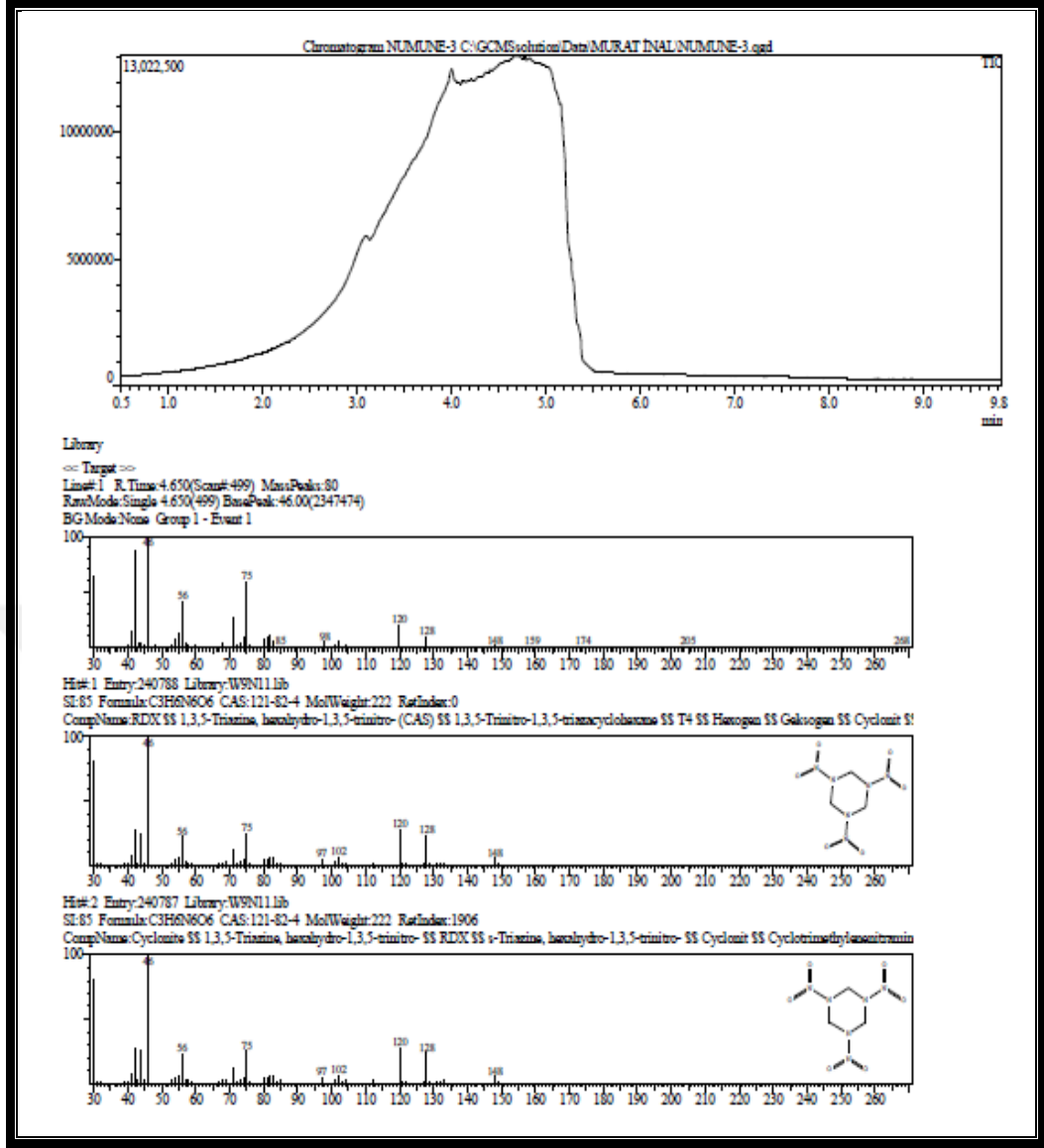
Hekzamin dinitrat ve RDX reaksiyonlarının filtrasyonu sırasında açığa çıkan atık sıvının buharlaştırılması sonucunda her üç yöntemde de %10 verim artışı sağlanmıştır.

Elde edilen RDX 'in aletli analizleri; kristallerinin kimyasal yapısı FTIR, termal özellikleri DCS, moleküler ağırlıkları ve üç boyutlu yapısı GC-MS ve safsızlığı Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) analizleriyle belirlenmiştir.



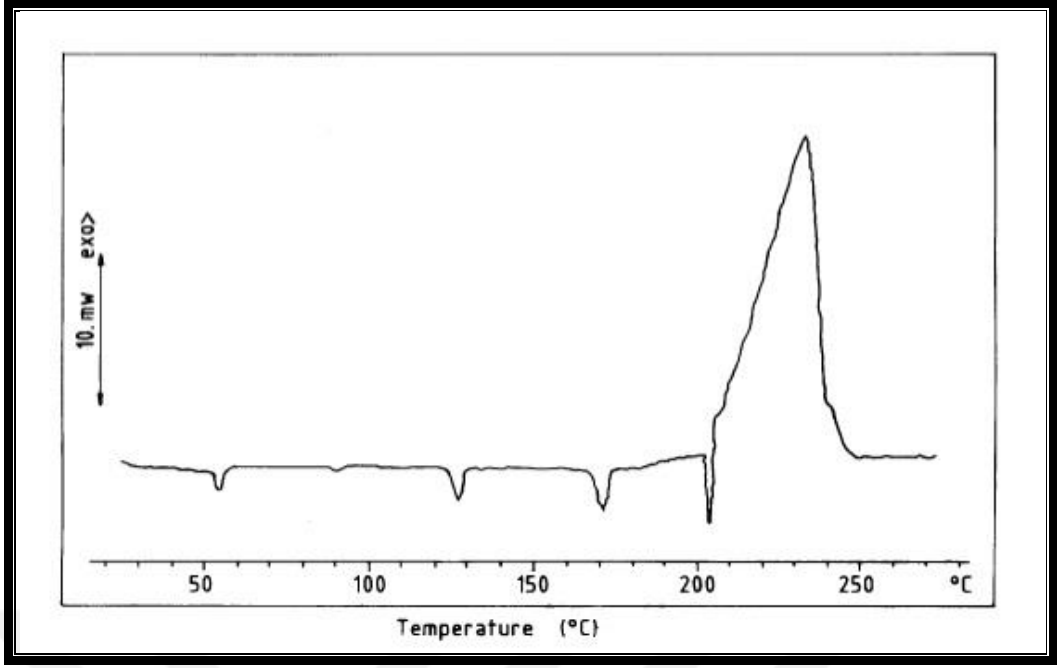
Şekil 3.5. RDX 'in Literatürdeki GC/MS Kromotagramı [31]

RDX 'in üretimi sırasında hammadde olarak Asetik anhidrit kullanılmıştır. Tez çalışması asetik anhidritsiz olduğu için aletsel analizlerdeki termogram ve spektrumlarında kaymalar olmuştur.



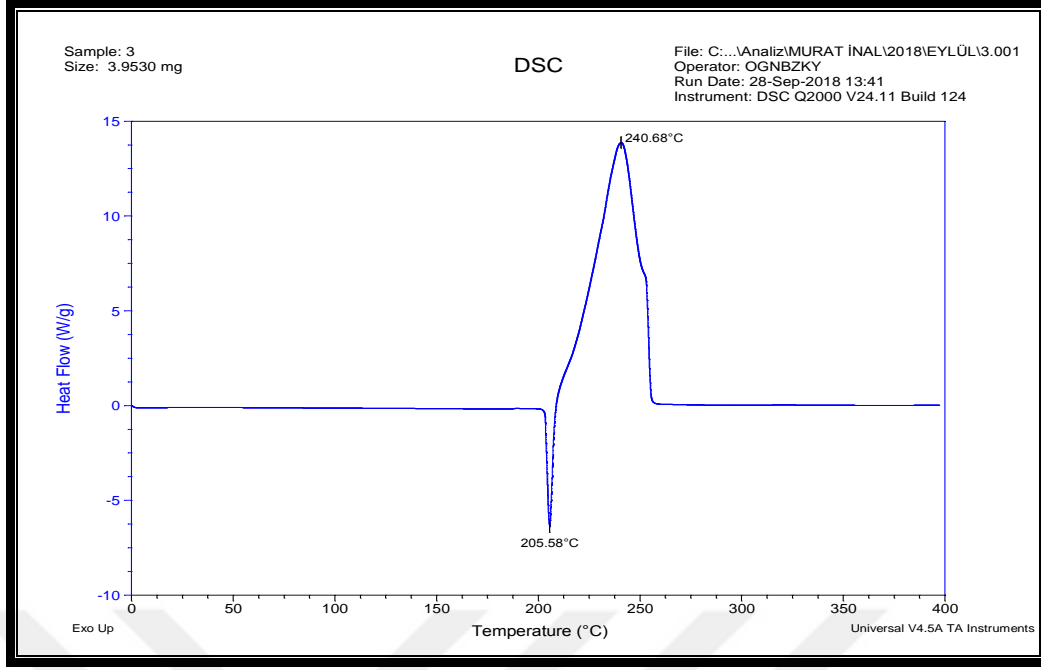
Şekil 3.6. Sentezlenen RDX 'in GC-MS Kromotogramı

RDX 'in kütle spektrumu sonucunda; Formaldehitin (CH_2O) 30 g/mol lük bir parçalanması, NO_2 pikinin şiddeti 3 tane olduğundan yüksek ve 46 g/mol lük bir parçalanması, Diazoetanin ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$) 56 g/mol lük bir parçalanması, Üre oksidin ($\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}_2$) 74 g/mol lük bir parçalanması, Amonyum Nitratın (NH_4NO_3) 80-85 g/mol aralığında görülen parçalanması, RDX tarafından üretilen karakteristik iyon Karbomit karbomatın ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2$) 102 g/mol lük bir parçalanması ve 120,128 ve 148 de diğer parçalanmaları görülür.



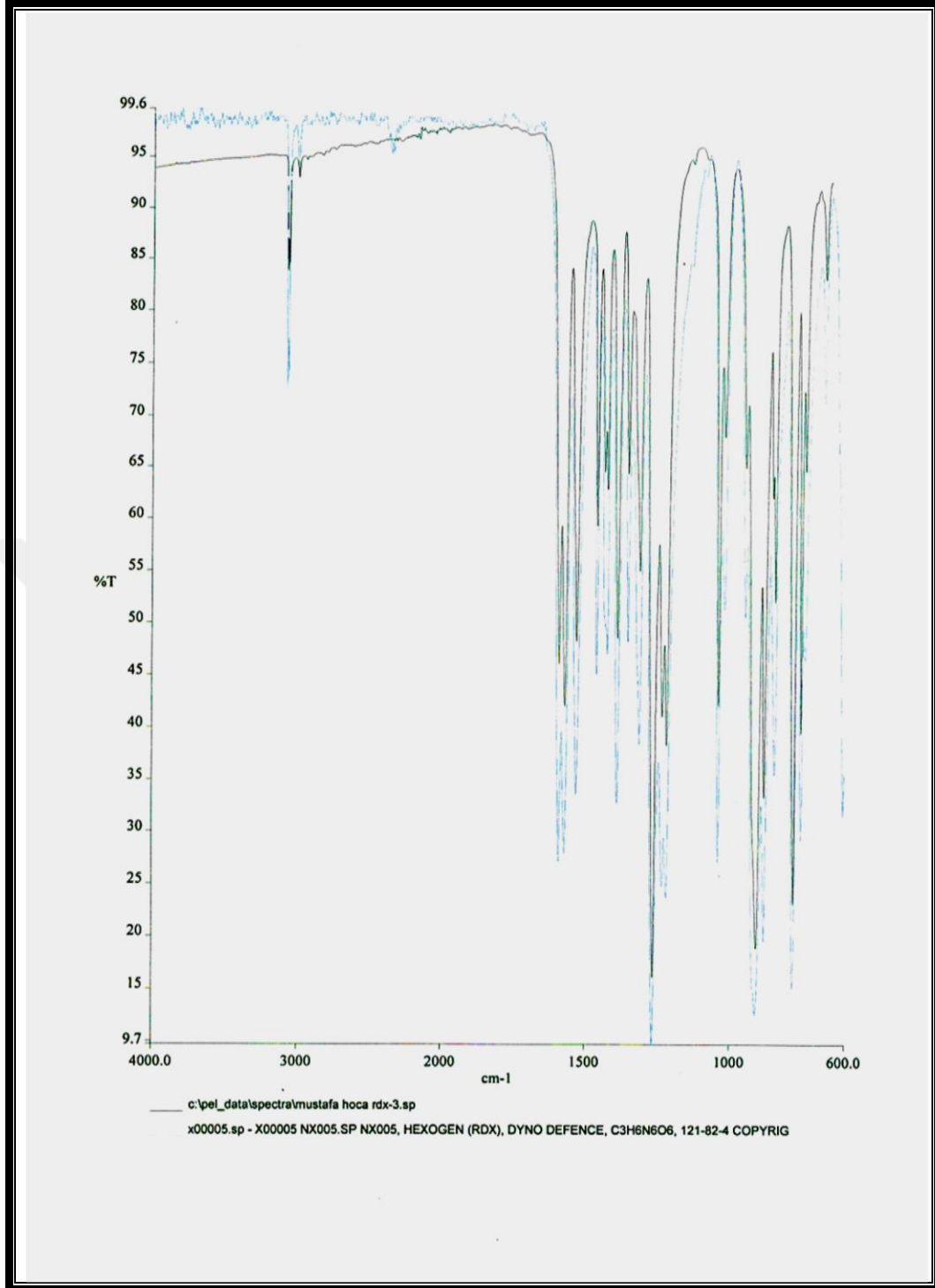
Şekil 3.7. RDX 'in Literatürdeki DSC Termogramı [30]

Şekil 3.7'de yaklaşık 55, 130 ve 170 °C de erimesine karşılık görülen pikler yine KA prosesi ile üretilen RDX 'in farklılıklarıdır.



Şekil 3.8. Sentezlenen RDX 'in DSC Termogramı

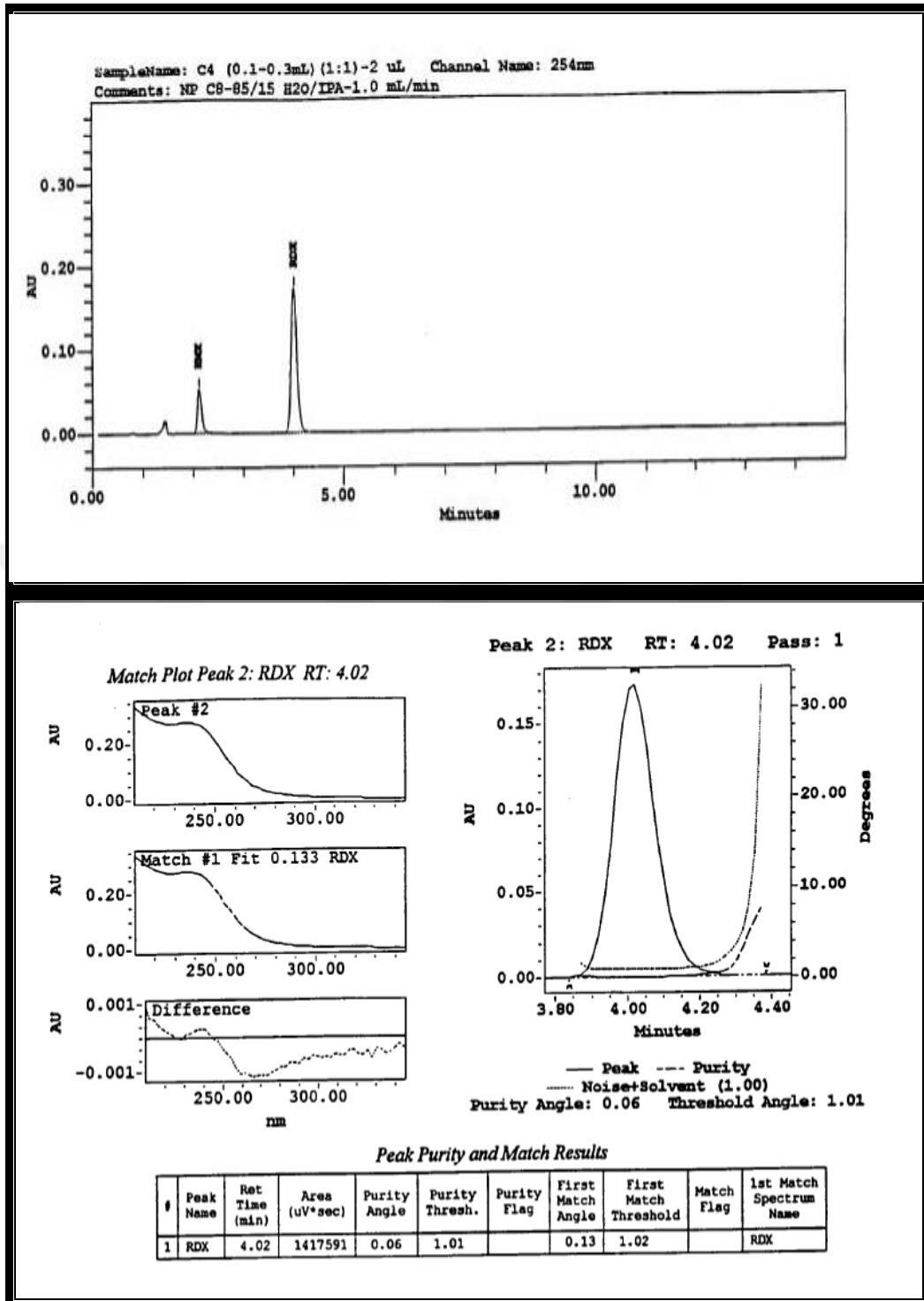
RDX 'in Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC) ile yapılan analizlerinde erimesine karşılık gelen keskin endotermik (205,58 °C) pik, ardından RDX 'in (240,68 °C) termal parçalanması nedeniyle oluşan ekzotermik bir pik gösterir.



Şekil 3.9. Sentezlenen RDX 'in Literatürdeki FTIR Spektrumu İle Karşılaştırması

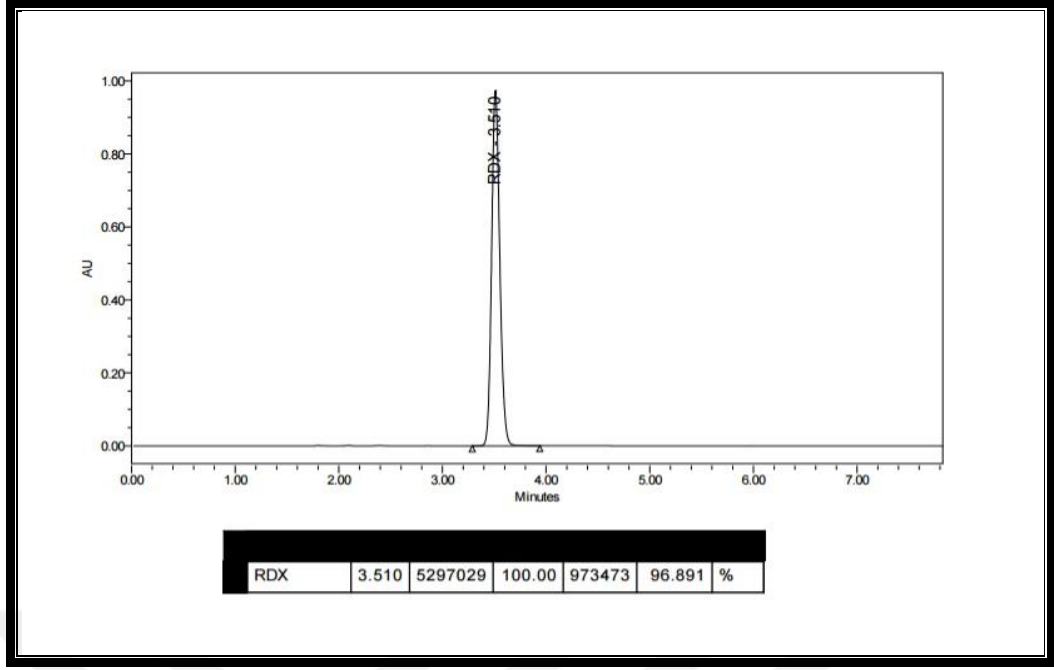
FTIR spektrumundaki pik veren bant aralıkları incelendiğinde 510 cm^{-1} 'deki pik C-N-C düzlem içi makaslama titreşim bandına, 668 cm^{-1} 'deki pik N-C-N eğilme titreşim bandına, 859 cm^{-1} (NO gerilme), 807 ve 996 cm^{-1} 'deki pikler C-N gerilim titreşim bantlarına, 1233 cm^{-1} 'deki pik düzlem içi sallanma titreşim bandına, 1263 cm^{-1} (O=NO₂ gerilme titreşimi), 1301–1355 cm^{-1} (NO₂ gerilme) 1396 cm^{-1} 'deki pik düzlem dışı sallanma bandına, 1456 cm^{-1} 'deki pik CH₂ grubunun düzlem içi makaslama bandına ve 1500-1600 ve 3000 cm^{-1} civarındaki karakteristik bantların aromatik halkalı bir yapı olduğunun ayrıca bu bantların birbirleri ile benzerliği görülmüştür.

Analiz sonucunda orijinal RDX (mavi) ile sentezlediğimiz RDX (siyah) arasında %98,1 olasılıkla benzerlik görülmüştür.



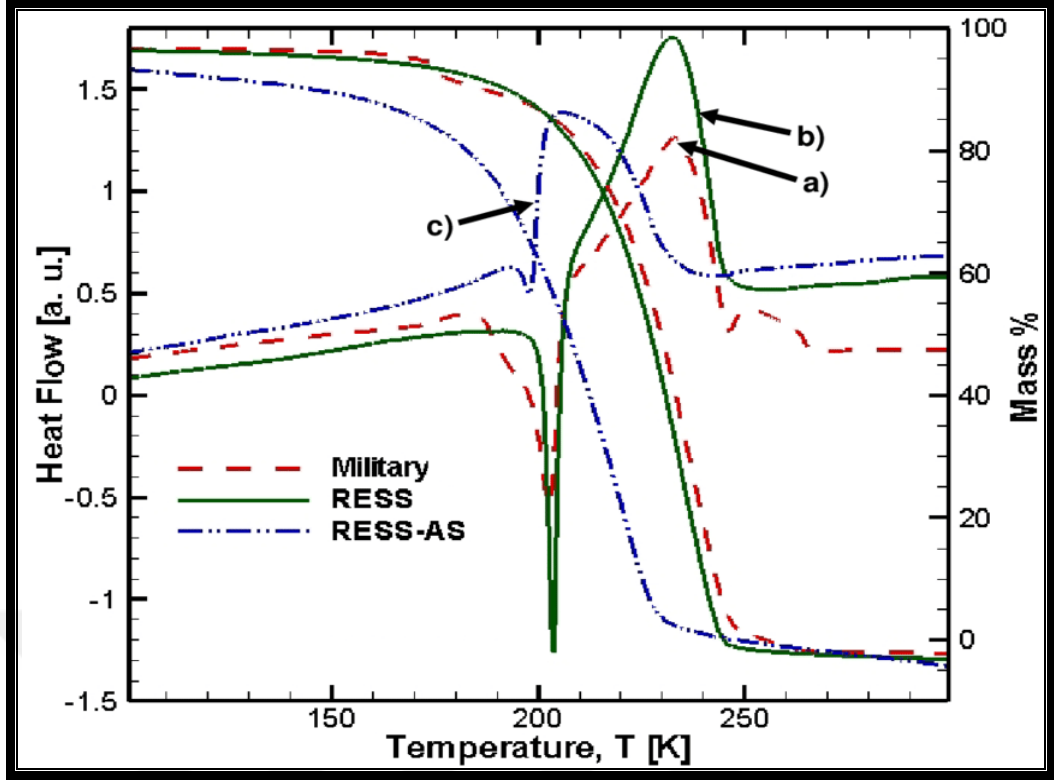
Şekil 3.10. RDX 'in Literatürdeki HPLC Spektrumu [33]

Şekil 3.10' da HPLC ile yapılan testte 2,12 dakika görülen pik HMX pikidir.



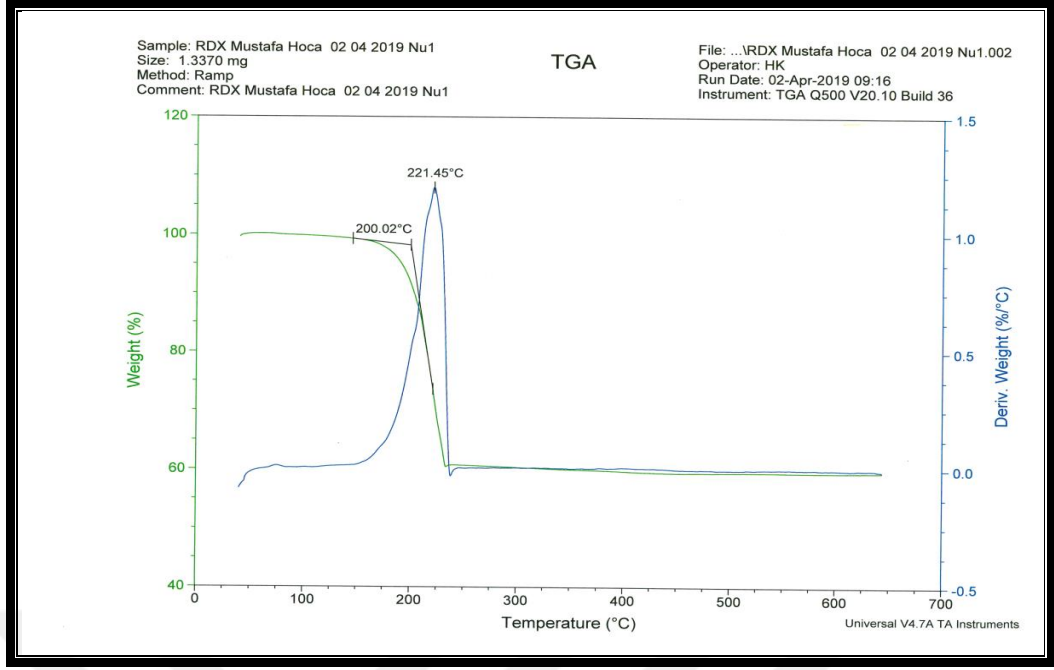
Şekil 3.11. Sentezlenen RDX 'in HPLC Spektrumu

HPLC analizi sonucunda RDX 'in 3,5 dakikada bir pik verdiği görülmüştür. HMX ve diğer safsızlıklara rastlanmamıştır.



Şekil 3.12. RDX 'in Literatürdeki TGA Termogramı [32]

Şekil 3.12'de Kesikli kırmızı eğri askeri RDX 'in termogramıdır.



Şekil 3.13. Sentezlenen RDX 'in TGA Termogramı

TGA analizi ile RDX 'in bozunma sıcaklığının 200,02 °C ve bozunma sıcaklığı tepe noktasının 221,45 °C olduğu tespit edilmiştir.

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

- Bu tez çalışmasında RDX üretimine uygun Reaktör tasarımı yapılmıştır. Kurulan sistemde RDX ve bunun ara ürünü olan HDN sentezi yapılmıştır.
- Beckman K prosesi kullanılarak laboratuvar ölçekte RDX sentezi gerçekleştirilmiş olup ürünün literatüre uyumlu olduğu gözükmiştir.
- Sentezlenen RDX 'in TIP I özellikleri ile uyumlu olduğu ve içeriğinde HMX bulunmadığı gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda %73,62 verim değerine ulaşılmıştır.
- RDX üretiminde kullanılan kimyasalların miktarları, asit derişimleri ve uygulama sıcaklığının kritik bir değere sahip olduğu bulunmuştur.
- Ülkemiz için stratejik bir ürün olan RDX 'in ülkemizde ticari ölçekte üretilebilmesi için ölçek büyültme deneylerinin de yapılması gerekmektedir.
- RDX araştırmaları sırasında statik elektrik, sıcaklık vb. parametrelere dikkat edilmesi ve İş Güvenliği kurallarına uyulması gerekmektedir. Elde edilen ürünün saklanması durumunda içerisine en az %10 saf su ilave edilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Şen, N., Azit ve Nitro Grubu İçeren Organik Patlayıcı Maddelerin Termal Analiz Yöntemleri İle İncelenmesi ve Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kullanılarak Analiz Olanaklarının Araştırılması. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2013
- [2] Erdoğan, T., Endüstriyel Ölçekte Floroglisinol Üretimi ve Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2018.
- [3] Türkekul, K., Duyarsız Enerjetik Madde 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-On (NTO) için Nano parçacık Esaslı Sensör Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2015.
- [4] Koca, O., Patlayıcı Maddelerle Kontrollü Yapı Yıkımı. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2006.
- [5] Dağçimen, A., Patlatma Tasarımı İçin Geliştirilen Bir Bilgisayar Programı. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana, 2006.
- [6] Sağlam, Ş., Nitro-Aromatik ve Nitramin Sınıfı Enerjetik Maddelerin Tayini İçin Elektroanalitik Yöntemlerin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2011.
- [7] Yenel, G., Eser F., İz Bırakan Patlayıcı Maddelerin Sıvı Kromatografisi Ardışık Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS) Yöntemi ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2013.
- [8] Çelik, O., Muharebe Sahasında Kritik Olarak Belirlenmiş Bina, Köprü ve Tesislerin Askeri ve Ticari Patlayıcılarla Tahrip Edilmesinin Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Okan Üniversitesi, İstanbul, 2015.

[9] Öz, S., Bazı Yeni Patlayıcı Maddelerin Termal Analiz Yöntemleriyle İncelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010.

[10] Köse, A., Ticari Patlayıcı Maddeler Ve Patlayıcı Madde Seçimi. Yüksek Lisans Tezi. Okan Üniversitesi, İstanbul, 2015.

[11] Özyurt, C. M., Patlayıcı Madde Kullanılarak Yapıların Kontrollü Yıkılması ve Verimliliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2013.

[12] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470686652.eae102> Solid Propellants Piyush Thakre¹ and Vigor Yang² ¹ CD-adpaco Ltd, Melville, NY, USA ² School of Aerospace Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA (Erişim Tarihi: 24.05.2019)

[13] Yücel, A., Propellantların İçindeki 2-Nitro Difenil Amin'in Kromatografik Yöntemlerle Analizi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010.

[14] Yılmaz, Y., Kapıkule Sağlık Ocağı'nın Patlatma İle Kontrollü Yıkılması. Yüksek Lisans Tezi. Okan Üniversitesi, İstanbul, 2015.

[15] <https://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/explosives-compositions.htm> (Erişim Tarihi: 01.04.2019)

[16] MARSHALL, M., OXLEY, J., Aspects of Explosives Detection. Elsevier, Oxford, UK, Volume 3, Pages:11-23, 2009.

[17] <https://pdfs.semanticscholar.org/753b/b723cfb6ebdbdd43a84081b07e0429c3ba4c.pdf> (Military Energetic Materials: Explosives And Propellants) (Erişim Tarihi: 10.01.2019)

[18] http://www.translatetheweb.com/?from=&to=en&dl=en&a=http%3A%2F%2Feveryspec.com%2FMIL-SPECS%2FMIL-SPECS-MIL-R%2MIL-R-398C_INT_AMENDMENT-6_48358%2FMIL-R-398C Int Amendment 6 (AR) 9 september 1992 (Askeri Şartname) (Erişim Tarihi: 10.02.2018)

[19] MEYER, R., KÖHLER, J., HOMBURG, A, Explosives, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, Volume 1, Pages:68-69, 2002.

[20] Tekdemir, Y., Nitro-Aromatik ve Nitramin Sınıfı Enerjetik Maddelerin Tayini İçin Sensörlerin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2011.

[21] Cürebal, R., B ve Al Katkılı RDX Türü Patlayıcıların Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Polis Akademisi Başkanlığı/ Adli Bilimler Enstitüsü/ Kriminalistik Anabilim Dalı, Ankara, 2017.

[22] <http://uskudar.biz/malzeme-bilgisi/torpex-torpedo-patlay%C4%B1c%C4%B1s%C4%B1.html> (Erişim Tarihi: 09.02.2019)

[23] Türe,C.H., Sualtı Patlatmalarından Kaynaklı Titreşimlerin Derinliğe Bağlı Değişkenliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Okan Üniversitesi, İstanbul, 2015.

[24] A DSC Study on the Effect of RDX and HMX on the Thermal Decomposition of Phase Stabilized Ammonium Nitratepropellants, explosives, pyrotechnics. Cilt 23 Sayı 3 Sayfa 150-154 Suresh Mathew , K. Krishnan K. N. Ninan First published: 14 December 1998.

[25] <http://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/20287.pdf> Patlayıcı Maddelerin Yok Edilme Usul Ve Esaslarına Dair Yönetmelik, Resmi Gazete Sayısı: 20287, Resmi Gazete Tarihi:19.09.1989 (Erişim Tarihi: 19.03.2019)

[26] <https://www.mkek.gov.tr/tr/page.aspx?id=21>, Makina ve Kimya Endüstrisi Kurumu İş Sağlığı ve Güvenliği Yönergesi (Erişim Tarihi: 29.05.2018)

[27] https://www.researchgate.net/profile/Robert_Weinheimer/publication/309617391_Properties_of_Selected_High_Explosives/links/581a0d4c08aeffb294130e8b/Properties-of-SelectedHighExplosives.pdf (Erişim Tarihi:23.03.2019)

[28] http://everyspec.com/MIL-SPECS/MIL-SPECS-MIL-DTL/MIL-DTL-398_D_11163/MIL-DTL-398D 17.04.1999 tarihli RDX Askeri Standartları Şartnamesi. (Erişim Tarihi: 04.03.2018)

[29] George, C. H., The Nitration Of Hexamethylenetetramine. J. Am. Chem. Soc. Volume 47, Pages: 2754 - 2763, 1925.

[30] Turhan, H., Atalar, T., Erdem, N., Özden, C., Din, B., Gül, N., Yıldız, E., Türker, L., Hexamethylenetetramine Dinitrate (HDN): The Precursor for RDX Production by Bachmann Process, propellants, explosives, pyrotechnics. Cilt 35 sayı 5 sayfa 651-657, 29 May 2013.

[31] <http://what-when-how.com/forensic-sciences/analysis/> (Erişim Tarihi: 01.04.2019)

[32] T. Essel, Jonathan & Cortopassi, Andrew & Kuo, Kung-Kai & Adair, James & G. Leh, Christopher & Klapoetke, Thomas., Synthesis of Energetic Materials by Rapid Expansion of a Supercritical Solution into Aqueous Solution (RESS-AS) Process. Master Thesis. Ludwig-Maximilians University of Munich, Munich, 2010.

[33] Analysis of High Explosives by HPLC With PDA Detection 08/10/1995 Northern Kentucky lab Report.