



T.C.

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİFT BAZLI (DB) KLASİK MÜHİMMAT YAKITLARINDA
STABİLİZÖR MİKTARININ ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN
İNCELENMESİ**

Kadir TÜRKSEVER

SAVUNMA TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Hayri YAMAN

KIRIKKALE-2022

ONAY SAYFASI

Kadir TÜRKSEVER tarafından hazırlanan “ÇİFT BAZLI (DB) KLASİK MÜHİMMAT YAKITLARINDA STABİLİZÖR MİKTARININ ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Savunma Teknolojileri Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hayri YAMAN

Savunma Teknolojileri, Kırıkkale Üniversitesi

İmza:.....

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

Başkan:Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN

Savunma Teknolojileri, Kırıkkale Üniversitesi

İmza:.....

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

Üye: Doç. Dr. Murat Kadir YEŞİLYURT

Makine Mühendisliği, Yozgat Bozok Üniversitesi

İmza:.....

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

Tez Savunma Tarihi: 28 Şubat 2022

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

.....

Prof. Dr. Recep ÇALIN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYANI

Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

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

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

.....

Kadir TÜRKSEVER

28 Şubat 2022

ÖZET

ÇİFT BAZLI (DB) KLASİK MÜHİMMAT YAKITLARINDA STABİLİZÖR MİKTARININ ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

TÜRKSEVER, Kadir

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üy. Hayri YAMAN

Şubat 2022, 59 sayfa

Savunma teknolojileri alanında kullanılan yüksek enerjili mühimmatlar üretim maliyetleri bakımından değerlendirildiğinde uzun süreli kullanılabilirlikleri en önemli konuların başında gelmektedir. Bu nedenle savunma teknolojileri alanında kullanılan standartlar dahilinde mühimmatların uzun yıllar kararlı halde kalması için karışım hamuru içerisinde üretim esnasında stabilizör adı verilen maddeler ilave edilmektedir. Nitroselüloz bazlı yakıtlara genellikle Difenilamin, Etil Sentralit ve 2-Nitrodifenilamin olarak bilinen stabilizör maddelerinin ilave edildiği görülmektedir. Tez çalışmasında çift baz (DB) içerikli klasik yakıt numuneleri kullanılmıştır. Bu yakıt numunesi içerisindeki stabilizörlerin miktarlarının değişimi analiz edilerek aktivasyon enerjisi bulunmaktadır. Bu çalışmada stabilizör ve ısı akış değerlerinden elde edilen aktivasyon enerjisi kullanılarak numunelerin yapay yaşlanma ile belirli sıcaklık derecelerinde ömürlerinin belirlenmesi süreci değerlendirilmiştir. Doğal yaşlanmış veya yapay yaşlanma ile yaşlandırılmış olan numunenin aktivasyon enerjileri numune ömür durumunun belirlenmesinde temel kriteri oluşturmaktadır.

HPLC ve HFC cihazları ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. HPLC cihazı ile hesaplanan aktivasyon enerjileri, AOP 48 Edition 2'ye göre değerlendirildiğinde numunelerin ömrü, en düşük 34 yıl olurken, HFC cihazı ile hesaplanan aktivasyon enerjileri STANAG 4582 'ye göre değerlendirildiğinde ise numunelerin ömrü en düşük 111 yıl olarak bulunmuştur. Bulunan ömürlerden numunelerin kararlı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yüksek enerjili maddeler, çift bazlı (DB) numune, ömür durum belirlenmesi, stabilizör, aktivasyon enerjisi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF TIME-DEPENDENT CHANGE OF STABILIZER AMOUNT IN DUAL BASED (DB) CLASSIC AMMUNITION PROPELLANT

TÜRKSEVER, Kadir

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Defense Technology, Master's Thesis

Supervisor: Assist.Prof. Dr. Hayri YAMAN

February 2022, 59 pages

When the ammunitons which are used at defense industry, is evaluated in terms of production costs, long terms availability is comes priority. Because of that, in conformity with standarts which are using at defense industry, while the production period, some stabilizers are added to ammunition, in order to be provide stability during long periods of time. It seems that,some substances which are named as Difenilamin, Etil Sentralit and 2-Nitro-difenilamin, are added to nitrocellulase based propellants. These chemicals are know as stabilizers. The activation energy is found by means of analizing, changing of amount of stabilizers within the sample.İn this study, by means of using activation enegy which is obtained from heat flow datas, determination of sample life period has been evaulated with artificial aging. Finding life period of sample, the activation energy of the naturel aging sample and artifical aging sample is fundamental criteria.

Activation energies were calculated with HPLC and HFC devices. When the activation energies calculated with the HPLC device were evaluated according to AOP 48 Edition 2, the lifetime of the samples was found to be at least 34 years, and when the activation energies calculated with the HFC device were evaluated according to STANAG 4582, the lifetime of the samples was found to be at least 111 years. It was determined that the samples were stable from the lifetimes found.

Key words: High energy materials, double base (DB) powder, life state determination, stabilizer, activation energy

TEŞEKKÜRLER

Çalıőmalarım sırasında tüm bilgi, deneyim ve desteğini benden esirgemeyen, görüő, öneri ve düőünceleri ile daima yol gösteren, saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Hayri YAMAN'a

Mensubu olduęum Mühimmat Islah Geliőtirme ve Yenileőtirme Merkezi (MIGYEM) Müdürlüğü'ne

Öęrenimim boyunca manevi desteğini esirgemeyen annem, babam, eőim ve çocuklarıma en içten teőekkürlerimi sunarım.

MIGYEM Müdürlüğü ve Kırıkkale Üniversitesi iő birliği kapsamında "Barutlarda bozunma eğiliminin çeőtli metodlarla takip edilmesi" proje içeriğinden üretilmiştir.

Kadir TÜRKSEVER

Şubat 2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜRLER	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1.Stabilizör.....	5
1.1.1. Stabilizörün kullanım alanları	4
1.1.2. Stabilizörün Özellikleri	4
1.1.2.1. Kimyasal Özellikleri	4
1.2.Patlayıcıların Tarihsel Gelişimi	5
1.2.1. Isı Değişimi	9
1.2.2. Reaksiyon Hızı	9
1.2.3. Patlayıcıların Sınıflandırılması.....	9
1.2.4. Barut.....	11
1.2.5. Yanma Hızı	18
1.3. HPLC Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi	24
1.3.1. Mobil Faz Bölümü	21
1.3.2. Degazör Bölümü	21
1.3.3. Pompa Bölümü.....	21
1.3.4. Örnekleyici Bölüm	21
1.3.5. Kolon Fırını - Kolon Bölümleri	22
1.3.6. Normal Faz Kromatografisi	22
1.3.7. Ters faz kromatografisi	23
1.3.8. İyon Değişirme Yöntemi.....	23
1.3.9. Eleme Yöntemi.....	24
1.4. Isı akışı kalorimetrisi (HFC)	24
1.5. Arrhenius Denklemi.....	26
1.6. Yaşlanmanın yakıtların yanması üzerindeki etkisi	27
1.7. Literatür Özeti.....	28

2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri	30
2.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	30
2.3. Kullanılan Numunenin Özellikleri.....	30
2.4. Yaşlandırma Yöntemi	31
2.5. HPLC Yöntemi ile Stabilizör Tayini	312
2.6. HFC Yöntemi ile Kararlılık Tayini.....	313
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	324
3.1. Yapay Yaşlanmanın Etkileri	344
3.2. HPLC ve HFC Testleri	35
3.3. HPLC Sonuçları.....	35
3.4 HFC Sonuçları.....	37
3.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	38
3.6. Sıfırıncı Derece Reaksiyon.....	39
3.7. Birinci Derece Reaksiyon.....	39
3.8. Depolama Ömrü ve Yaşlanma Faktörünün Belirlenmesi	434
3.9.HFC ile Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları	466
3.10.HFC Analizi ile Depolama Ömrü ve Yaşlanma Faktörü Belirlenmesi	48
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	500
ÖZGEÇMİŞ.....	59

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo	Sayfa
3.1. HPLC Stabilizör Madde Miktarı Test Sonuçları.....	36
3.2. HFC Kararlılık Test Değerleri.. ..	38
3.3. Modellere Ait Hız Sabiti Değerleri.....	42
3.4. Numune İçin Hesaplanan F Değerleri.....	46
3.5. Numune İçin Hesaplanan t ₂ Değerleri.....	47
3.6. HFC Cihazında Elde Edilen Sabit Isı Akış Değerleri	47
3.7. Numune için 60°C,70°C ve 80°C'de Hesaplanan F Değerleri.....	49
3.8. HPLC ve HFC ile Elde Edilen Aktivasyon Enerjilerinin Karşılaştırılması.....	49
3.9. Numune için Hesaplanan t ₁ Süreleri ve Depolama Ömrü (t ₂).....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
1.1. Patlayıcıların Sınıflandırılması.	10
1.2. Yaygın Olarak Kullanılan Barut Tane Geometrileri.....	11
1.3. DPA ve türevlerinin kimyasal yapıları..	13
1.4. Nitrogliserin.	17
1.5. Arrhenius Doğrusu.....	26
1.6. Raf Ömrü Eğrisi.	27
2.1. Numune Örneği.....	31
2.2. Numunenin Asetonitril ile Çözülmesinden Elde Edilen Çözeltisi.....	31
2.3. HPLC (Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi) Cihazı	32
2.4. HFC (Isı Akış Kalorimetresi) Cihazı	34
3.1. Numunenin Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Kronolojik Sıralanması	35
3.2. HPLC Sonuç Grafiği.....	37
3.3. Stabilizör Miktarının Zamanla Değişimi.....	41
3.4. Numune için 60,70 ve 80 ⁰ C’de Sıfıncı Derece.....	43
3.5. Numune için 60,70 ve 80 ⁰ C’de Birinci Derece.....	43
3.8. Reaksiyonların Sıfıncı ve Birinci Dereceden Aktivasyon Enerjisinin Bulunması	44
3.9. HFC Verilerinden Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

DPA	Difenilamin
EC	Etil santralit
MC	Metil santralit
HFC	Isı Akış Kalorimetresi
HPLC	Yüksek Basıçlı Sıvı Kromatografisi
DY	Doğal Yaşlanmış
YY	Yapay Yaşlanmış
NC	Nitro Selüloz
NG	Nitro Gliserin
GP	Barut
UV	Ultra Viyole
F	Yaşlanma Faktörü
T₁	Test Sıcaklığı
T₂	Referans Sıcaklık
E	Aktivasyon enerjisi, kJ/mol
t₁	Numunenin 80°C sıcaklıktaki yaşlanma süresi veya ömrü, gün
t₂	Numunenin 25°C sıcaklıktaki ömrü, gün veya yıl olmaktadır.
A	Frekans Faktörü (Çarpışma Sayısı)
R	Gaz Sabiti, 8,314 kJ/molK
T	Sıcaklık, K
IM	Duyarsız Mühimmat
HEM	Yüksek Enerjili Malzeme
EM	Enerjik Malzemeler

1. GİRİŞ

Nitroselüloz bazlı barutun ayrışması, barut uygun malzemelerle stabilize edilmezse mühimmatın yetersiz raf ömrüne neden olduğu bilinen bir sorundur. İkinci Dünya Savaşı üretiminde incelenen barut numunelerinin hala stabilizör içerdiğini göstermektedir. Yükseltilmiş sıcaklıkla birlikte nem, bu tip ayrışma için en etkili parametre gibi görünmektedir. Analiz edilen barutlar, kötü depolama koşulları altında yaklaşık 70 yıl sonra bile kararlı görünmektedir (Niehues, 2016).

Alifatik nitrat esterleri, şu anda tek, çift ve üçlü bazlı barutlarda en yaygın olarak kullanılan enerjik bileşenlerdir. Bu nitrat esterleri, ortam koşullarında kararsızdır ve meydana gelebilecek ayrışma reaksiyonlarını engellemek ve yavaşlatmak için enerjik bileşimlere stabilize edici ajanlar dahil edilmelidir. Bununla birlikte, şu anda kullanılan stabilizörler, bir dizi çevre ve insan sağlığı sorunu arz etmektedir. Bu eksikliklerin üstesinden gelmek için, son birkaç yılda birçok stabilizör ortaya çıkmış ve geliştirilmeye devam edilmektedir (Tarchoun , 2018).

Silahlara ait yakıtların ne kadar süre hizmet verebileceği, yani güvenli ve işlevsel olarak kalacağını tahmin etme yeteneği, uzun zamandan beri ABD Donanması'nda endişeye yol açmıştır. İlk mühimmat hizmet ömrü programı 1944'te başladı. Tarihsel olarak, hizmet ömrü programları, silah yakıtları için çok sınırlı ömür uzatmaları sağlamıştır. Bu eksikliğin başlıca nedenlerinden biri, silah barutlarının nitrat esterleri, nitroselüloz, nitrogliserin veya her ikisini birden içermesidir. Nitrat esterleri doğaları gereği kararsızdırlar. Depolama sırasında, tabanca barutu yavaş yavaş ve kendiliğinden nitrojen oksitleri kırmızı renkli bir duman yaymaktadır. Oksitlerin uzun süre görev yapması için üretim sırasında baruta dengeleyici eklenmektedir. Stabilizör olmadan veya stabilizör içeriği düşük olduğunda, serbest kalan nitrojen oksitler, orijinal nitrat esterlerinin ayrışmasını katalize edebilir. Bu reaksiyon ekzotermiktir ve sonunda tabanca barutunun otokataliz tarafından kendiliğinden tutuşmasına yol açabilir. Donanma silahlarının çoğu barutları, depolama ve kullanım için güvenli ve istikrarlı bir durumda kaldıklarından emin olmak için ömürleri boyunca periyodik duman testlerine tabi tutulmaktadır (Wilson, James A., 1998).

Dumanlama süreciyle ilgili tüm objektif çalışmalar, testin ölçülebilir içeriği olmayan bir kaldı/geçti prosedürü olduğunu göstermiştir. 1976'da ARDEC'te meydana gelen bir olayın gözden geçirilmesi, testte üretilen kırmızı dumanın birkaç gün içinde kaybolabileceğini ortaya koymuştur. Kırmızı dumanın sönmesinden bir süre sonra, birçok barut türü kendi kendine tutuşabilir. Bu nedenle, duman süresi testinin açıkça doğru ve güvenli bir öngörücü test yöntemi olmadığı sonucuna varılmıştır. Günümüzde Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) gibi daha hassas teknolojilerin rutin kullanımı, barutta kalan etkili stabilizör içeriğine ilişkin anlayışı büyük ölçüde geliştirmiştir. Barut testlerinde kullanılan HPLC verileri, barutlardaki mevcut stabilite durumunun değerlendirilmesi için faydalı olmakla birlikte, barutun gelecekteki güvenli depolama ömrünü tahmin etmemektedir (Wilson, James A., 1998).

Tek başına nitroselülozdan oluşan barutlara tek bazlı barut (SB), nitroselülozun yanında nitrogliserin de içeren barutlara çift bazlı barut denilmektedir (Namir Halilović, 2019).

Difenilamin (DPA) stabilizörü, nitrogliserin içeriği %14'e kadar olduğunda barutun kararlı kalmasını yerine getirebilmekte, ancak nitrogliserin içeriği %20'ye yakın olduğunda barutun kararlı kalmasını sağlayamamaktadır (Edgard O'N. Espinoza, 1994).

Çift bazlı barut numuneleri, ısıtma bloklarında 80 °C, 70 °C ve 60 °C sıcaklıklarda hızlandırılmış yaşlandırmaya tabi tutularak etil santralit stabilizörünün sıcaklık ve sürenin, bir fonksiyonu olarak tüketimi gaz kromatografi yöntemi ile ölçülmektedir. Etil santralit stabilizör tüketiminin deneysel sonuçları, farklı kinetik modeller tarafından matematiksel olarak tanımlanmaktadır. Yapılan işlemlerden sonra Arrhenius denklemi uygulanarak, kinetik parametreler belirlenmektedir (Yan Tong, 2001).

Yapay sıcaklıkta hızlandırılmış yaşlandırma yöntemi genellikle malzeme özelliklerinin yaşlanma modelini oluşturmak için kullanılmaktadır (Ibasuney S, 2019). Ardından arrhenius denklemi malzemelerin gerçek depolama sıcaklığındaki hizmet ömrünü tahmin etmek için uygulanmaktadır (Adel WM, 2019). Arrhenius denklemi, aktivasyon enerjisinin sabit olduğunu varsayar, bu da sıcaklığın aktivasyon enerjisi

üzerindeki etkisini ihmal eder, bundan dolayı ömür tahmin sonucu daha büyük olmaktadır (Shekhar H, 2011). Berthelot denklemi, yaşlanma ömrü ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır. Reaksiyon hız sabitini veya performansın değişim hızını elde etmek tek başına bir şey ifade etmemektedir. Her yaşlandırma sıcaklığındaki kritik ömür ölçüldüğü sürece, verilen sıcaklıktaki depolama ömrü tahmin edilebilir. Bu nedenle, Arrhenius denklemi ile karşılaştırıldığında, Berthelot denklemi test verilerinin işlenmesini basitleştirebilir fakat ömür tahmini sonucu, gerçek depolama ömrüne daha yakın olan Arrhenius denklemi tarafından tahmin edilenden daha küçük olabilmektedir (Zhang C, 2015).

Nitroselüloz numunenin stabilizör içeriğinin ölçülmesiyle kimyasal stabilite değerlendirmesi ve kullanım ömrü tahmininin en güvenilir yolu, depolama koşullarında stabilizörün zamanla tüketimini izlemek olduğu bilinmektedir. Güvenilir ömür tahmininin test edilmesi için mevcut sınırlı süre nedeniyle, yapay yaşlanma sürecine (GP'nin doğal yaşlanmasını simüle eden) dayanan çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Amaç, doğal depolama koşullarında, ortam sıcaklığından çok daha kısa sürede eşdeğer yaşlanmaya ulaşmaktır (López-López ve ard., 2013).

1.1.Stabilizör

Nitroselüloz barutunun stabilizör içeriğinin ölçülmesiyle kimyasal stabilite değerlendirmesi ve kullanım ömrü tahmininin en güvenilir yolu, depolama koşullarında stabilizörün zamanla tüketimini izlemektir. Güvenilir ömür tahmininin test edilmesi için mevcut sınırlı süre nedeniyle, yapay yaşlanma sürecine (barutun doğal yaşlanmasını simüle eden) dayanan çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Amaç, doğal depolama koşullarında, ortam sıcaklığından çok daha kısa sürede eşdeğer yaşlanmaya ulaşmaktır (López-López, ve akd., 2013).

Bazı stabilizörler, hem başlangıç stabilizörü (temel formülasyona dahil edilmiştir) hem de yardımcı stabilizör (ilk stabilizörden üretilmiştir) olarak görünebilir, bu aynı barut da bile olabilir. Bu tür stabilizörler için tipik örnekler 2NDPA, 4NDPA, pNMA ve pNEA olduğu bilinmektedir. Bunlar başlangıç stabilizörleri olarak kullanılabilirler ancak aynı zamanda DPA, AKA-II, MC veya EC'den de oluşturulurlar (Halilović Nami ve ark., 2019).

1.1.1. Stabilizörün kullanım alanları

Dumansız barut, stabilizör olarak sıklıkla difenilamin içermektedir. (Edgard O'N. Espinoza, 1994) Difenilamin bir nitrat temizleyicisi olarak işlev görmekte ve buna karşılık karmaşık işlemlerle nitratlanmaktadır. Difenilamin'in sayısız nitratlanmış türdeşleri, barut örneğini karakterize edebilmekte, çünkü bu türevler sadece barutun üretimini değil, aynı zamanda depolama ömrünü ve üretimden sonraki termal geçişini de yansıtmaktadır. Bu difenilamin türevleri, ince tabaka kromatografisi ve sıvı kromatografisi vasıtasıyla ölçülebilir ve tanımlanabilir (Edgard O'N. Espinoza, 1994).

1.1.2. Stabilizörün Özellikleri

1.1.2.1. Kimyasal Özellikleri

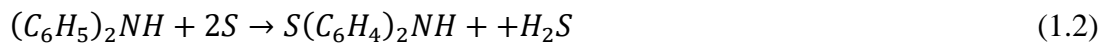
Difenilamin, $(C_6H_5)_2NH$ formülüne sahip organik bir bileşik olduğu bilinmektedir. Bileşik, iki fenil grubuna bağlı bir aminden oluşan bir anilin türevi olarak tanımlanır. Bileşik renksiz bir katıdır, ancak ticari numuneler oksitlenmiş safsızlıklar nedeniyle genellikle sarı renktedir. Difenilamin birçok yaygın organik çözücüde iyi çözünmekte ve suda orta derecede çözünmektedir. Esas olarak antioksidan özellikleri için kullanılmaktadır (Authored by S Safe, 1977).

Difenilamin, oksit katalizörleri ile anilinden amin grubunun çıkarılmasıyla üretilmektedir (Authored by S Safe, 1977):



Kb'si 10^{-14} olan zayıf bir baz olan difenilamin güçlü asitlerle tuzlar oluşturur. Örneğin, sülfürik asit ile tepkimesinden, $[(C_6H_5)_2NH_2] + [HSO_4]$ beyaz veya sarımsı bir toz olan bisülfat oluşturur (Authored by S Safe, 1977).

Difenilamin çeşitli siklizasyon reaksiyonlarına girmektedir. Kükürt ile tepkimeye girerek ilaçlarda kullanılan fenotiyazin maddesi oluşturmaktadır (Authored by S Safe, 1977).



İyot ile, hidrojen iyodür salınımı ile karbazol vermek üzere dehidrojenasyona uğrar: (Authored by S Safe, 1977).



Nitrat esterleri yapıları gereği kararsız yapıdadırlar. Nitrojen oksitlerin ömürlerinin uzun olması için üretim sırasında baruta stabilizör eklenmektedir. Stabilizör olmadığında veya stabilizör içeriği düşük olduğunda, serbest kalan nitrojen oksitler, nitrat esterlerinin ayrışmasını neden olurlar. Böylece barutun ömrünün kısılmasına neden olmaktadır. Difenilamin, nitroselüloz bozunma ürünlerine (örneğin NO, NO₂ ve nitrik asit) bağlanarak işlev görmekte ve bu bozunma ürünlerinin daha fazla bozunmayı hızlandırmasını önleyerek barutun kararlı kalmasını sağlamaktadır (Drzyzga, Oliver, 2003).

1.2. Patlayıcıların Tarihsel Gelişimi

Patlayıcıların yedinci yüzyılda Çinliler tarafından keşfedildiği düşünülmektedir ve bilinen ilk patlayıcı, kömür, kükürt ve potasyum nitrat karışımı olan kara toz barut olarak da bilinir. Çinliler onu patlayıcı, itici ve ayrıca yangın oluşturmak için kullanmışlardır (J.P. Agrawal, 2010). Daha sonra, Avrupa'da nitroselüloz ve nitrogliserin geliştirilmesiyle, yeni bir patlayıcı sınıfı yani düşük patlayıcılar ortaya çıkmıştır. Bu yeni patlayıcı sınıfı, kontrollü bir şekilde yavaş yavaş yandığından, büyük miktarda sıcak gaz açığa çıkmaktadır (J.P. Agrawal, 2010).

Bu düşük patlayıcılar bir mermiyi itebilir, bundan dolayı itici olarak adlandırılırlar. Pikrik asit, trinitrotoluen (TNT), pentaeritrol tetranitrat (PETN), siklotrimetilen trinitramin (RDX), siklotetrametilen tetranitramin (yüksek erime noktalı patlayıcı HMX) vb. daha güçlü ancak nispeten duyarsız olan yüksek patlayıcıların keşfi çeşitli uyaranlar (ısı, çarpma, sürtünme ve kıvılcım), ile bomba, mermi ve savaş başlığı için patlayıcı dolgusu olarak kullanılmaktadır. Aydınlatma, gecikme, duman, ses, yangın çıkarıcılar, oksitleyiciler, bağlayıcılar gibi katkı maddelerine dayalı formülasyonlar geliştirilmiş ve bu sınıfa piroteknik denilmiştir (G.B. Manelis, 2003).

Patlayıcılar, barutlar ve piroteknikler, 1990'ların başına kadar bağımsız olarak geliştirilmiş ve bu süre zarfında rapor edilen patlayıcıların sayısı katlanarak artmıştır. Patlayıcılar, barutlar ve piroteknikler üzerine araştırmaları gizlemek için, patlayıcı üretenler tarafından yeni bir terim olan 'yüksek enerjili malzeme' (HEM'ler) icat edilmiştir. Böylece tüm patlayıcılar, barutlar ve piroteknikler, yüksek enerjili malzemeler (HEM'ler) veya enerjik malzemeler (EM'ler) olarak adlandırmıştır. Diğer

bir deyişle, HEM'lerin/EM'lerin diğer adı, formülasyonlarına ve kullanım amaçlarına göre patlayıcılar, barutlar ve piroteknikler olarak bilinir. Günümüzde, HEM'ler/EM'ler genellikle, kimyasal reaksiyonlarla oldukça yüksek enerjiye ulaşabilen herhangi bir malzeme için kullanılmaktadır (N. Eisenreich, 2002).

Patlayıcıların tarih boyunca kullanıldığı yerler aşağıda bahsedilmektedir (J.P. Agrawal, 2010).

- Savaş tutsakları, eski Mısırlılar tarafından yüzlerce kilometre sulama kanalı ve diğer inşaatların yapılması için kullanılmıştır (J.P. Agrawal, 2010).
- Ege Adası Samos'un sakinleri, MÖ altıncı yüzyılda su temini için kayaların içinden tünel kazmışlar (J.P. Agrawal, 2010).

Hindistan ve Uzak Doğu'da çok sayıda tapınak ve kale kayalardan oyulmuştur (J.P. Agrawal, 2010).

Patlayıcılar bu zaman alıcı işleri hafifletmek için yollar ve araçlar sağlamıştır. İlk patlayıcı olan barut kullanarak kayaları yıkmak veya madencilik yapmak, önceki herhangi bir yönteme göre daha verimli ve ekonomik olmuştur. Patlayıcılar genellikle yıkıcı bir rol ile ilişkilendirilir, ancak önemli katkıları çoğu zaman gözden kaçırılmaktadır. Aslında, Avrupa'da büyük sanayi devriminin oluşmasını sağlayan ve aynı zamanda yeryüzünün mineral zenginliğini insanoğlunun kullanımına açan patlayıcıların gücü olmuştur (J.P. Agrawal, 2010).

Patlayıcıların geliştirilmesi ve uygulanmasındaki önemli teknolojik ilerleme, dağları parçalamayı, nehirleri ıslah etmeyi, maden minerallerini yeraltından çıkarmayı ve ayrıca kıtaları ve ülkeleri zor ve tehlikeli arazilerde yollar ve demiryolları ile birbirine bağlamayı mümkün kılmıştır. Patlayıcılar, birkaç yüzyıl önce kara barutun veya barutun icadından bu yana insanlığın ilerlemesinde ve refahında önemli bir rol oynamaya devam etmektedir. Aslında, günümüzün bazı ilginç mühendislik projeleri ve uzay araştırmalarının patlayıcı kullanılmadan yapılamayacağı düşünülmektedir (L.Jelisavac, 2002).

Savaş sırasında genellikle 'kötü' olarak algılanan ve işleme, taşıma, nakliye ve depolama sırasında 'kötü' olarak kabul edilen patlayıcılar, ekonomi ve sanayi üzerindeki büyük etkileri nedeniyle işe yarar olduklarını kanıtlamışlardır. Patlayıcılar,

birçok ülkenin ekonomisinin iyileştirilmesine büyük katkı sağlamıştır ve iyi bilinen birçok çalışmanın temelini oluşturmaktadır (J.P. Agrawal, 2010).

Patlayıcı, uygun şekilde tetiklendiğinde, çok hızlı, kendi kendine devam eden ekzotermik bozunma reaksiyonu yoluyla büyük miktarda ısı ve basınç yayan bir madde olduğu bilinmektedir. Üretilen sıcaklık 3000 – 5000 °C aralığındadır ve üretilen gazlar gerçek hacminden 12 000 – 15 000 kat genişler. Tüm olay, bir şok ve yüksek ses eşliğinde birkaç mikrosaniye içinde gerçekleşmektedir (A.K. Kulkarni, 1982).

Patlayıcı, ısıya, darbeye, patlamaya veya katalize tabi tutulduğunda, büyük miktarda enerji üretimiyle birlikte çok hızlı bir bozunmaya uğrayan bir kimyasal madde veya kimyasal maddelerin bir karışımı olarak tanımlanır. Patlayıcının orijinal hacminden önemli ölçüde daha büyük olan büyük bir gaz hacmi de serbest bırakılmaktadır (A.K. Kulkarni, 1982).

Patlayıcı, potansiyel enerjisinin serbest bırakılması üzerine ani bir gaz patlaması üreten ve böylece çevresine yüksek basınç uygulayan bir madde olarak bilinir (A.K. Kulkarni, 1982).

1.2.1. Isının Değişimi

Büyük miktarlarda ısı üretimi, her patlayıcı kimyasal reaksiyona eşlik etmektedir. Gaz halindeki reaksiyon ürünlerinin genleşmesine ve yüksek basınçlar oluşturmaya neden olan, ısının bu hızlı serbest bırakılmasıdır. Serbest bırakılan gazların yüksek basınçlarının bu hızlı oluşumu patlamayı oluşturur (Urbanski, 1964).

Patlayıcılarda yanma hızı düşük ise bir patlama gerçekleşmez. Örneğin, 453.6 gram kömür, 453.6 gram nitrogliserinden beş kat daha fazla ısı üretse de, kömürün bu ısıyı verme hızı oldukça yavaş olduğu için patlayıcı olarak tanımlanamaz (A. Venter, 2006).

1.2.2. Reaksiyon Hızı

Reaksiyonun hızı, patlayıcı bir reaksiyonu sıradan bir yanma reaksiyonundan ayırt eder ve bu nedenle, patlayıcı bir reaksiyon büyük bir hızla gerçekleşir (B. Baschung, 2000).

Reaksiyon hızlı bir şekilde meydana gelmedikçe, termal olarak genleşmiş gazlar ortamda yavaşça dağılmakta, böylece patlama olmamaktadır. Yine bir odun veya

kömür yanması örneği bunu açıkça ortaya koymaktadır. Örneğin, bir odun veya kömür parçası yandığında, bir ısı evrimi ve gaz oluşumu meydana gelir, ancak hiçbiri patlamaya neden olacak kadar hızlı bir şekilde serbest bırakılmaz (B. Baschung, 2000).

Bir patlayıcının sahip olduğu temel özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir (B. Baschung, 2000).

- 1) Kimyasal yapısı nedeniyle yüksek bir potansiyel enerji,
- 2) Uygun yöntemle başlatıldığında başlatmada hızlı bozunma,
- 3) Eş zamanlı büyük miktarda enerji salınımı ile gaz halinde ürünlerin oluşumu.

Patlayıcıların özelliklerinin belirlenmesi, bu yönlerin incelenmesini içermektedir. Örneğin, potansiyel enerjinin araştırılması, söz konusu kimyasal bileşiğin termokimyasının incelenmesini içermektedir. Ayrıca, bir patlayıcının gücü ve hassasiyeti, "oluşma ısısı" ve "patlama ısısı" gibi özelliklere bağlı olduğu bilinir (B. Baschung, 2000).

Özelliğin araştırılması, patlama dalgalarının yayılma hızının ve patlayıcının infilaklı kütlelerinin yakınındaki tüm olayların ölçülmesini içermektedir. Bu ayrışma hızı, büyük ölçüde geliştirilen basıncı belirler ve aynı zamanda patlayıcıların "yüksek" ve "düşük" patlayıcılar olarak sınıflandırılması için bir kriter olmaktadır (B. Baschung, 2000). Son olarak, patlamaya yol açan reaksiyonların incelenmesi de önemlidir. Farklı sıcaklık ve basınçlardaki reaksiyonların hızları ve çeşitli bozunma ürünleri arasında kurulan dengeler de mekanizmayı anlamak için incelenmesi önerilmektedir (B. Baschung, 2000).

Bir patlayıcı katı (trinitrotoluen), sıvı (nitrogliserin) veya gaz (hidrojen ve oksijen karışımı) olabilir. Ayrıca, tek bir kimyasal bileşik (TNT), patlayıcı bileşiklerin bir karışımı [TNT ve amonyum nitrat karışımı (AN, NH_4NO_3)] veya daha fazla maddenin bir karışımı (barut- kömür, kükürt ve potasyum nitrat karışımı) patlayıcı olabilir.

Patlama ürünleri gaz ve katıların bir karışımı veya sadece katı olabilir. NG sadece gaz halinde ürünler verirken, kara barut hem gaz hem de katı ürünler vermektedir (Buchanan, 2006). Öte yandan, bakır asetilidene ait tüm patlama ürünleri katı olarak bilinir. Patlayıcılar, patlayıcının doğasına, tetikleme moduna ve patlayıcının hapsedilmesine vb. bağlı olarak yanmaya, alevlenmeye (hızlı yanma: 300 – 3000 m/s)

veya patlamaya (5000 – 10000 m/s) maruz kalabilir. Bir patlayıcının bozunma başlangıcı bir alevle ayarlandığında, basitçe yanmaktadır. Bununla birlikte, patlayıcı kapalı bir alanda daha hızlı yanar ve bu olay nihayetinde patlamaya dönüşebilir. Bir patlayıcının patlaması, şok enerjisinin sağlanmasıyla oluşabilir. Yanma yavaş bir olaydır. Yanmanın hızlı olması için oksijenin yakıtla yakın temas halinde olması gerekmektedir. NG, TNT ve RDX vb. durumunda olduğu gibi aynı molekül içindeki yakıt ve oksitleyici elementlerin yakın kombinasyonu ile hızlı bir yanma veya patlama gerçekleştirilebilir (Buchanan, 2006).

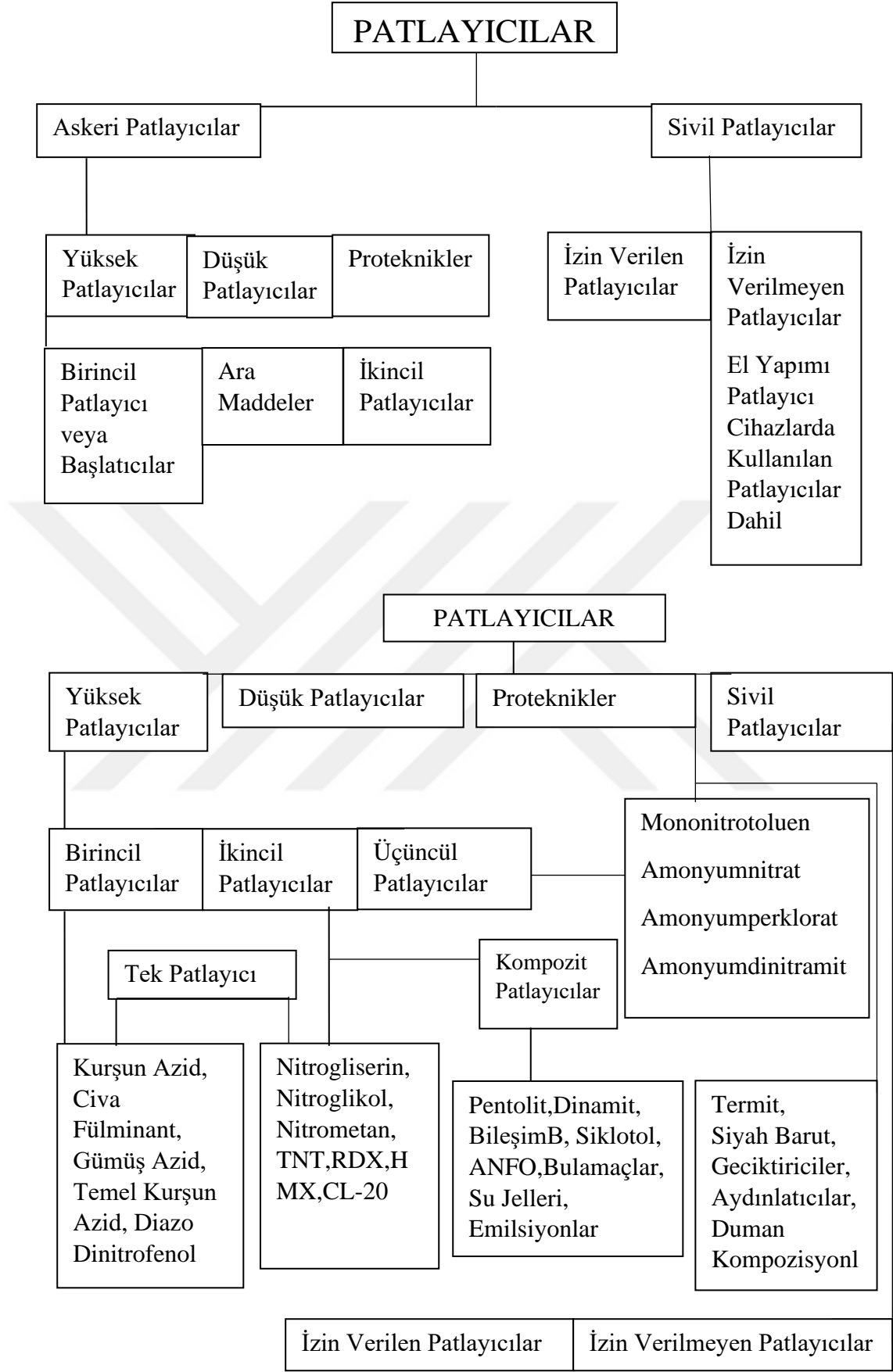
Patlama, yakıtların oksidasyonu nedeniyle meydana gelen hızlı bir yanma şekli olarak kabul edilmektedir (J.P. Agrawal, 2010).

1.2.3. Patlayıcıların Sınıflandırılması

Patlayıcılar hem askeri hem de sivil uygulamalar için yapıcı olduğu kadar yıkıcı amaçlarla da kullanılmaktadır. Patlayıcıları sınıflandırmanın birkaç yolu vardır ve bunlardan birkaçı önemlidir (J.P. Agrawal, 2010).

- Kullanım amaçlarına göre;
 - Askeri
 - Sivil
- Patlamanın doğasına göre;
 - Mekanik
 - Nükleer
 - Kimyasal

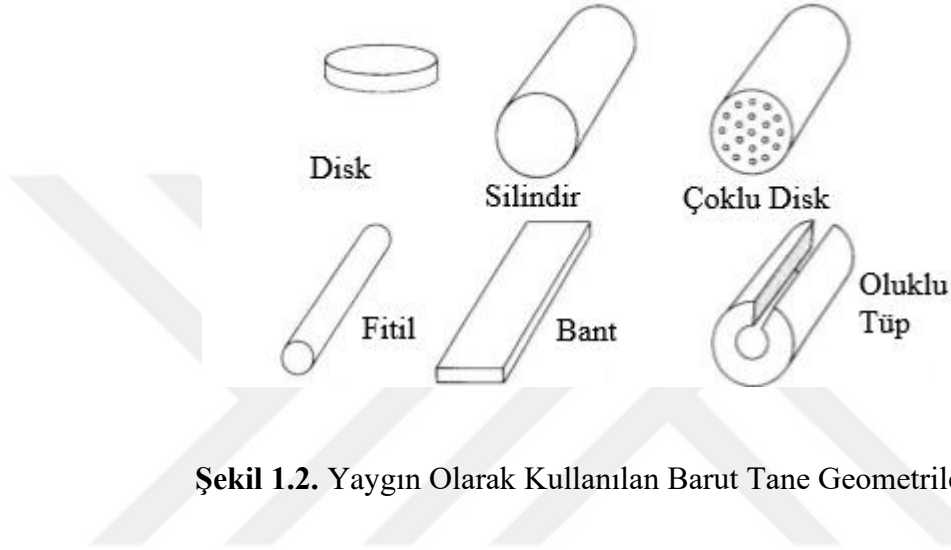
Patlayıcıların sınıflandırılması Şekil 1.1'de gösterilmiştir ve kısa açıklamaları aşağıda özetlenmiştir: (J.P. Agrawal, 2010).



Şekil 1.1. Patlayıcıların Sınıflandırılması (J.P. Agrawal, 2010).

1.2.4. Barut

Barutlar, merminin hareketi için gereken enerji, kimyasal potansiyel enerji olarak üzerinde barındıran patlayıcılardır. Barutlar çeşitli kompozisyonlar, şekiller ve boyutlarda olabilmektedir. Özellikle büyük çaplı silahlarda fitil, bant ve delikli barut taneleri kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan barut tane geometrileri Şekil 1.2.'de sunulmuştur (H.A.Gezer, 2016).



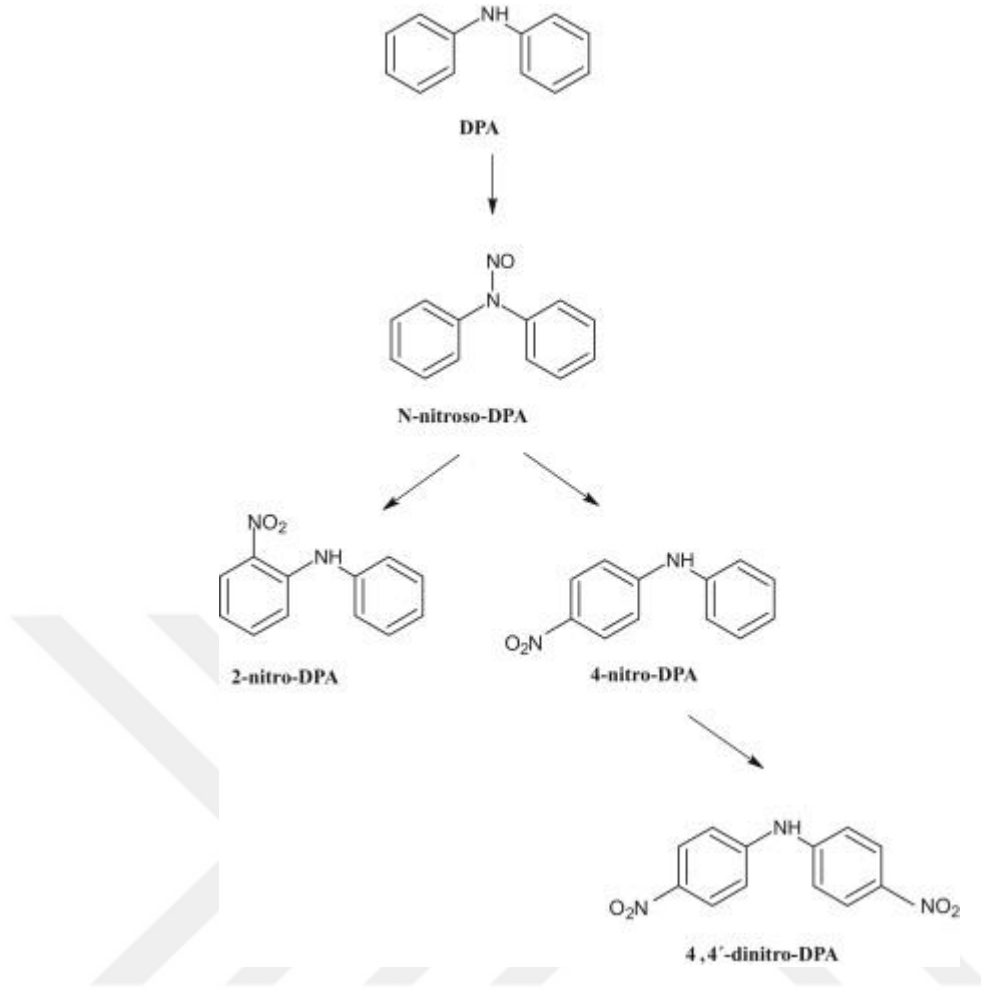
Modern silah sistemlerinde barut olarak dumansız barutlar kullanılmaktadır. Kompozit katı barutlar, yani kompozisyonunda nitrat ve oksitleyici olarak perklorat tuzu içerenler korozif etkilerinden dolayı silah sistemlerinde kullanılmaz. Çeşitli dumansız barutlar, farklı yanma oranı, fiziksel özellikler ve biçimlerde olmaktadır. Dumansız barutun toplam verimi basınç zaman grafiğine göre değerlendirilir. Namlu direnci ile ısı kaybının değişmediği kabul edildiğinde basınç zaman eğrisinin altındaki alan merminin hızı ile orantılıdır. İdeal olarak bir dumansız barutun oluşturduğu basınç zaman eğrisi, hızla maksimum basınca yükselmeli, barutun tamamı yanmaya kadar bu basınç değerinde kalmalı, bundan sonrada barut gazlarının adyabatik genişlemesi ile sıfıra inmelidir. Tüm silah sistemlerinde silah performansını belirleyen hem sabit hem de değişken faktörler bulunmaktadır. Sabit faktörler silahın kendisine ait faktörlerdir. (Örnek olarak namlu uzunluğu, namlu çapı, yanma odası konfigürasyonu ve hacmi v.b.) Değişken faktörler genellikle patlayıcı (barut), mermi ağırlığı ve mermi ile ilişkili diğer faktörlerdir. Bununla birlikte sabit ve değişken faktörlerin birleşimi ile oluşan faktörler de bulunmaktadır (H.A.Gezer, 2016).

Dumansız barutlar, formülasyonlarında bulunan aktif bileşiklerin sayısına göre yaygın olarak sınıflandırılan barutlardır. Tek bazlı, çift bazlı veya üç bazlı barutlar olarak sınıflandırılabilirler. Nitroselüloz bazlı barutlar genellikle tek bazlı barutlar olarak tanımlanırken, nitroselüloz ile nitrogliserin karışımları çift bazlı barutlar olarak bilinir. Öte yandan, üçlü bazlı barutlar, ana bileşen olarak nitroguanidin, nitroselüloz ve nitrogliserinden oluşmaktadır. Ateşli silahlarda kullanılan barutların büyük çoğunluğunu tek ve çift bazlı barutlar oluşturur ve üç bazlı dumansız barutlar öncelikle roketlerde ve büyük kalibreli askeri sınıf silahlarda kullanılır, bu nedenle açık piyasada elde edilmesi zordur (María López-López ve ark., 2013).

Barutun özelliklerini değiştirmek/iyileştirmek için barut formülasyonuna bazı katkı maddeleri (akışkanlaştırıcılar, alev geciktiriciler, stabilizörler vb.) eklenmektedir. Aktif bileşikler esas olarak bozunma sürecini katalize eden ve hızlandıran nitrojen oksitlere (NO ve NO₂) ayrışır ve kendi kendine ısınmaya ve kendiliğinden tutuşmaya yol açabilir. Bu tür ayrışmayı durdurmak için barutlara dengeleyiciler eklenir, bunların barut bileşimine eklenmesi esastır. Difenilamin (DPA) ve santralitler (etil ve metil santralitler) nitroselüloz bazlı barutlar için ana stabilizörlerdir ve en yaygın kullanılan stabilizör ise DPA'dır. DPA ((C₆H₅)₂NH) barutlara farklı miktarlarda (toplam kütle %1- %1,5'i kadar) eklenebilir. Çok az oranda, barutları stabilize etmek için 2-nitro-DPA gibi bir DPA türevidir kullanılır (María López-López ve ark., 2013).

Dumansız barut yaşlanması sırasında DPA nitrasyonu işlemi literatürde zaten bildirilmiştir (María López-López ve ark. 2013).

DPA, esas olarak N -nitrozo-DPA ve mononitro ve dinitro-DPA türevleri olmak üzere nitratlı DPA türevlerinin oluşumuna yol açan bir grup reaksiyon yoluyla tepkimeye girmektedir. Şekil 1.3.'de, DPA'nın ve ana DPA türevlerinin kimyasal yapısını göstermektedir. Teorik olarak, tri-, tetra- ve heksanitro- türevleri elde etmek mümkün olabilir, ancak bunlar sadece zorunlu bozunma süreçlerinde gözlemlenmiştir (María López-López ve ark., 2013).



Şekil 1.3. DPA ve türevlerinin kimyasal yapıları (María López-López ve ark., 2013)

1.2.4.1 Tek Bazlı Barutlar

Tek bazlı barutlar toplarda kullanılırlar. Esas bileşen, bir ucucu saf çözücü vasıtasıyla çözülmüş nitrosellülozdur. Birinci bileşen olarak, alev azaltıcının yanında, DNT ve TNT bulunur. İkincil bileşen olarak, difenilamin gibi stabilizör ve potasyum sulfat gibi alev azaltıcılar ihtiva ederler.

1884'den önce imal edilen Schultze (1865'de, Almanya'da), Volkmann (Takriben 1871'de, Avusturya'da) ve EC (Takriben 1882'de, İngiltere'de) barutları, kısmen kolloidleştirilmiş nitrosellüloz ihtiva etmekteydi. Bu barutlar çok hızlı yandıklarından, toplarda kullanılmaları sırasında, barut hazneleri hasar görmekte veya yarılmaktaydı (J.P.Agrawal, 2010).

Modern tek bazlı barutların mucidinin Fransız Paul Vieille olduğu genellikle kabul edilmektedir. 1884'de icad edilen bu barut, Poudre B ismiyle tanınmıştır. Brunswig'e göre, Alman M. Von Duttchenhofer, Vieille'den birkaç ay önce, benzer bir barut icad

etmiştir. Duttenhofer'in barutu, Alman Harp Dairesi tarafından kabul edilmiş ve Rottweil Dinamit Fabrikası'nda imal edildiğinden, RCP (Rottweiler Cellulose Pulver) ismini almıştır. Fransız ve Alman barutlarının terkipleri gizli tutulduğundan, başka bazı ülkeler de aynı konuda çalışmışlardır. Mendeleyev, Rusya'da Pyrocollodion ismi ile anılan bir barut imal ettiğinde, ABD'de Monroe, Indurit ismi ile bilinen, tek bazlı bir barutun imaline muvaffak olmuştur. Mendeleyev'in barutu, %13.33 azotlu bir nitrosellüloza karşılık geldiği için, CO ve H₂O şeklinde yanma için gerekli oksijene sahipti. Bu barut, Rus silâhlı kuvvetleri için kabul edilmiş ve birçok yıllar kullanılmıştır (J.P.Agrawal, 2010).

Indurit ismi ile bilinen tek bazlı barut, toplarda kullanılmak için çok uygun bulunmadığından, Amerikan Deniz Kuvvetleri, Rus barutunu incelemeye karar vermiştir. Bu araştırma, St Petersburg'da ABD Bahriye Ataşesi olarak bulunan, Teğmen Bernadou tarafından yapılmıştır. Bernadou, her ne kadar Mendeleyev'in barutu toplar için uygun ise de, %12.6 gibi biraz daha yüksek azotlu nitrosellüloz ile daha iyi balistik neticeler temininin mümkün olduğunu tespit etmiştir. Yaklaşık 1895 yılında, %12.6 azotlu kollodyumu, alkol - eter ile kolloidleştirmek suretiyle bir barut elde etmiş ve buna "pirosellülöz barutu" (Pyrocollodion- powder veya Pyro- powder) ismini vermiştir. Zamanımızda İngilizce'de "Powder = Toz, barut) kelimesi yerine "Propellant= Sevk edici, sürücü, itici) kelimesi kullanılmaktadır. Bu barut, ABD Deniz Kuvvetlerinde kullanılmak üzere kabul edilmiş ve Deniz Kuvvetleri için küçük ölçekte imaline 1897 yılında, Kara Kuvvetleri için imaline ise 1899 yılında başlanmıştır. Bu barut, İspanya-ABD savaşında (1898) kullanılmıştır (J.P.Agrawal, 2010).

1.2.4.2 Çift Bazlı Barutlar

Bu tabir, ABD'de, nitrosellüloz ve nitrogliserin ihtiva eden barutlar için kullanılmakta olup, Almanya, İtalya gibi bazı ülkelerde, nitrosellüloz ve dietilenglikol dinitrat (veya trietilenglikol dinitrat veya metriol trinitrat) esaslı barutları da kapsamaktadır. Çift bazlı barutlar, ikincil bileşenler olarak, etil santralit gibi stabilizörler, potasyum sülfat, kriyolit ve triasetin gibi alev azaltıcılar, baryum nitrat, potasyum nitrat, potasyum perklorat, karbon siyahı ve grafit gibi diğer maddeleri de ihtiva edebilirler (J.P.Agrawal, 2010).

İlk başarılı çift bazlı barut, 1888'de İsveçli Alfred Nobel tarafından icad edilen Ballistit'tir. Bu barut ve 1889'de İngiltere'de, Abel'in laboratuvarında geliştirilen çift bazlı Cordite barutu, çok yüksek alev sıcaklıklarına sahip olduklarından, top namluları

için çok yüksek aşındırıcı tesir gösteriyordu. Bu barutlardaki nitrogliserin miktarları önemli derecede düşürüldüğünde (alev sıcaklıklarının düşürülmesi maksadıyla), düşük kalibreli toplarda kullanılacak barutlar elde edilmiş ve I. Dünya savaşı ile II. Dünya Savaşında, İtalya, İngiltere ve Almanya tarafından kullanılmıştır. ABD'de, II. Dünya Savaşından önce, toplarda çift bazlı barut kullanılmamış, fakat bazı çift bazlı barutlar havan ve hafif silâh mühimmatında kullanılmıştır. II. Dünya Savaşı ve sonrasında; ABD'de, küçük kalibreli toplar ve roketlerde çift bazlı barutlar ve sevk maddeleri kullanılmıştır (J.P.Agrawal, 2010).

1.2.4.3. Üç Bazlı Barutlar

Barutlara nitroguanidin ilâvesi fikri, General U. Gallwitz'in II. Dünya Savaşından önce, Gudolpulver ismiyle zikredilen bir üç bazlı barut geliştirdiği Almanya'dan çıkmış görünmektedir. Bundan önce Almanlar, nitrogliserin yerine diglikol dinitrat veya trietilenglikol dinitrat, İtalyanlar metriol trinitrat ikamesiyle soğuk barut geliştirmişlerdir. Soğuk barutlar; alev sıcaklığı düşük olan barutları tanımlamaktadır. Fransa'da H. Muraour, II. Dünya Savaşından önce, %22 dietilenglikol dinitrat, %67 nitrosellüloz (%11.9 azotlu), %9 etil santralit ve %2 potasyum sulfat ihtiva eden bir barut yapmak istemiştir (J.P.Agrawal, 2010).

İnfilâk ısını daha fazla düşürmek için, bazı nitrosellüloz-dietilenglikol dinitratlı Alman barutlarına mono ve dinitro bileşikler ilâve edilmiştir. Bu şekilde elde edilen terkipler, daha sonra geliştirilen nitroguanidinli barutlar kadar alev sıcaklığı düşük olmamıştır (J.P.Agrawal, 2010).

Üç bazlı barutlar, nitrosellüloz ve plastikleştiriciler (nitrogliserin, dietilenglikol dinitrat, trietilenglikol dinitrat gibi) ile beraber, nitroguanidin ihtiva etmektedirler. Nitrosellüloz, plastikleştirici ve ince toz halinde dağıtılmış nitroguanidin, barutun balistik potansiyeline yardımcı olmakta ve bir soğutucu (alev sıcaklığını düşürücü) madde olarak tesir etmektedir. Nitroguanidin, yanma esnasında nitrosellüloz ve plastikleştiricilerin teşkil ettiği gazlardan alev sıcaklığı daha düşük olan, büyük miktarda gaz yaymaktadır. Üç bazlı barutların ikincil komponentleri olarak, etil santralit gibi stabilizörler ve potasyum sulfat gibi alev azaltıcılar kullanılmaktadır. ABD'nin üç bazlı barutları, nitrosellüloz, nitrogliserin ve nitroguanidin esaslı olduğu bilinmektedir (J.P.Agrawal, 2010).

1.2.4.5 Nitrogliserin

Kimyaca saf halde renksizdir. Sınai mamul açık sarı- kahverengimsi sarı renkli, yağimsi bir sıvıdır. Oda sıcaklığında uçucu olmadığından, kokusuzdur (J.P.Agrawal, 2010).

Nitrogliserin iki modifikasyona sahiptir. Bunlardan biri, stabil olmayan, triklinik kristal şekli olup, erime noktası 28 °C'dir. Belirli şartlar altında önce bu şekil teşekkül eder ve yavaş yavaş, uzun zaman donmuş durumda kalan dinamitte her zaman için bulunan, erime noktası 13.5 °C olan stabil rombik (eşkenar dörtgen) şekle dönüşür. Kuvvetli bir aşırı soğuma eğilimi gösterir. Bir defa donduktan sonra, 40 °C'nin üzerinde olmayan sıcaklıklarda eritilirse, soğutulduğunda derhal önceki kristal şeklinde donar. 50 °C'nin üzerinde ısıtmadan sonra tekrar, taze hazırlanmış nitrogliserin gibi aşırı soğuma eğilimi ortaya çıkar (J.P.Agrawal, 2010).

Nitrogliserin suda hemen hemen hiç erimez, fakat bütün organik çözücüler ile kolayca karışmaktadır. Alkolde nispeten az erir ve ancak 50 °C'den itibaren tam olarak karışmaktadır. Karbon sülfürde az erir. Aromatik nitro bileşiklerinin büyük bir kısmını eritir ve nitrosellüloz ile jel oluşturur. Uçuculuğu önemsiz derecededir, fakat baş ağrısına sebep olmaktadır (J.P.Agrawal, 2010).

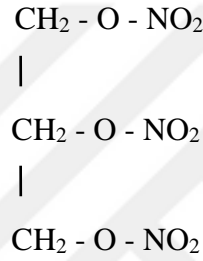
Asit ile oluşan arı mamul çok stabildir. 70 °C'den itibaren, bilhassa kapalı hacimde NO₂ ve nitrik asit teşekkülü ile parçalanmaya başlar ve daha yüksek sıcaklıklarda parçalanma hızlanır. Parçalanma ürünleri uzaklaştırılmazsa, parçalanmayı katalitik olarak hızlandırırlar. Sulu alkaliler ile sabunlaşması çok yavaş, buna mukabil alkollü KOH ile, ısı yayılması hızlıdır. Sabunlaşmada nitrat., nitrit, yağ asidi tuzları ve yan ürünler teşekkül eder fakat gliserin ayrılmaz. Nitrogliserin, kalay ve tuz asidi yardımıyla, gliserin oluşumu ile parçalanabilir. Susuz organik bazlar, meselâ etanolamin, o kadar şiddetli sabunlaştırıcı tesir gösterir ki, bu maddenin küçük miktarları dahi detonasyona (patlamaya) sebebiyet verebilir (J.P.Agrawal, 2010).

Nitrogliserin darbeye karşı aşırı derecede hassaslaştığı bilinmektedir. Nitrogliserin ve benzeri nitrik asit esterlerinin nakliyesine ancak, patlayıcı olmayan solventler içinde çözelti veya ince toz halinde inert maddeler ile, %5'den fazla nitrogliserin ihtiva etmeyen karışımlar halinde müsaade edilmektedir. Tehlikelerden kaçınmak için, fabrika içinde dahili sevkiyat, patlayıcı olmayan, %50'lik sulu emülsiyon halinde yapılır (J.P.Agrawal, 2010).

Nitrogliserin ve benzeri maddelerin harici nakliyatı güçtür. ABD'de, yağ halindeki maddenin su ile hava kabarcığı bulunmayacak şekilde örtüldüğü özel kaplar geliştirilmiştir. Hava kabarcıkları, darbe hassasiyetini önemli derecede artırır. Tehlikeyi azaltmak için yapılması gereken, nitrogliserin patlayıcı maddeler, çift bazlı barutlar halinde işlenmelidir (J.P.Agrawal, 2010).

Nitrogliserin kolay alev almaz, fakat lokal aşırı ısınmada aniden patlayabilir. Yanan bir talaş veya saniyeli fitilin alevi nitrogliserini tutuşturur. Küçük miktarlarda, solgun renkli bir alevle, çıtırdarak yanar. Büyük miktarlarda kolayca infilâk eder.

Nitrogliserin, gliserinin nitrik asit ile teşkil ettiği ester olup, kimyada ismi gliserin trinitrattır (J.P.Agrawal, 2010).



Şekil 1.4. Nitrogliserin (J.P.Agrawal, 2010)

1.2.4.6 Barutlarda termal çalışmalar

Duyarsız mühimmat (IM) özelliklerine sahip katı yakıtların geliştirilmesi, bilim adamlarının mühimmat araştırma alanındaki ısrarlı arayışıdır, çünkü hassas yakıt yükleri, operasyon, depolama ve nakliye sırasında beklenmedik harici termal uyarılara maruz kaldığında tutuşabilir ve büyük kazalara neden olabilir. Barutların termal stabilite değerlendirmesi, termal tehlikelerini anlamak ve tahmin etmek için her zaman gereklidir, bu nedenle kaza olasılığını en aza indirmek için paha biçilmez rehberlik sağlar. Şu anda, barutların termal güvenlik performansını değerlendirmek için hem deneysel hem de simülatif yöntemler kullanılmıştır ve barutların termodinamik davranışını küçük ölçeklerde (miligram veya gram) araştırmak için deneysel çalışmalar sıklıkla kullanılırken, büyük ölçekte barutlar (kilogram veya ton) simülasyon çalışmaları yakıtların termal tehlikelerini tahmin edebilir. Kombine deneysel ve simülatif termal kararlılık çalışması, farklı ölçeklerdeki barutların kapsamlı ve doğru termal güvenlik değerlendirmesini sağlayabilir. İtici gazların termal ayrışması karmaşık, çok adımlı bir süreç olduğundan, büyük ölçeklerde barutların termal tehlikelerinin güvenilir tahmini, kinetik parametrelerin doğru belirlenmesine ve

deneysel sonuçlarla simülatif yöntemlerin doğrulanmasına dayanmaktadır (Xu Wang, 2021).

1.2.5. Yanma Hızı

Savunma teknolojilerinde kullanılan katı formda yüksek enerjili mühimmatların en önemli kullanım koşullarını belirleyici konuların başında yanma hızı gelmektedir. Bu nedenle savunma teknolojilerinde kullanılacak silahlarda kullanılacak barutun ilk etapta yanma hızı doğru bilinmelidir. Katı bir iticinin yanma hızı, iticinin çekirdeğin merkezinden dik olarak gerilemesi olarak ifade edilir. Katı yakıtların yanma hızı, yanma odası basıncı, katı yakıtın ateşlemeden önceki başlangıç sıcaklığı, yakıt içeriğindeki yüksek enerjili maddelerin yüzdesi, yanıcı maddenin yanma hissi gibi birçok faktöre bağlı olarak değişir. Yanma hızını düzenleyen ek kimyasal maddeler ve oksitleyici madde miktarının yüzdesi de doğrudan etkilemektedir (Hayri Yaman, Veli Çelik, Ercan Değirmenci, 2014).

1.3. HPLC Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, bir sıvı çözelti içinde bulunan kimyasalların miktarını bulmada kullanılmaktadır. Numunenin cihazda tayini için, çözücü bir sıvıda çözünmesi gerekmektedir. Bundan dolayı bu yöntemin adına sıvı kromatografisi denilmektedir. Yüksek sıvı kromatografisinin ana çalışma yöntemi, çözelti içerisindeki istenen numunenin miktarını dedektör vasıtası ile ölçer. Dedektördeki ölçülen değerler monitör ile görüntülenmektedir. Pompa yardımı ile sürücü olarak tanımlanan çözelti enjekte edilmiş olan numuneyi belirli bir basınç ile kolana doğru iter. Kolonun içinde silikon yapısında küçük parçacıklar bulunmaktadır. Kolon metal bir tüpten meydana gelmiştir. Cihazda kullanılan dedektör, enjekte edilen numunedeki istenen maddeyi belirleyen optik sensör olarak tanımlanabilir. Bu sistemde monitör, elde edilen verilerin kaydedilmesinde kullanılmaktadır. Cihazda kullanılan pompa, 0.1-5ml/dk hız aralığında çalışmaktadır fakat genellikle 0,1 ile 0,8 ml/dk hız aralığı kullanılmaktadır (Erişim) (<http://ulvireha.fidanci.org/>, 30 Mart 2021, s.13).

Sıvı faz kromatografi esnasında, katı ve gözenekli olan sabit fazdan geçerek çözülmüş olan maddenin detektörden geçmesini sağlar. Kolon çoğunlukla sabit fazın tek çeşit partiküllerle paketlenmesinden oluşur. Kromatografide kullanılan bir kolon plastik ya

da paslanmaz çelikten yapılmıştır. Sürükleyici çözeltinin içinden geçtiği katı desteğe sabit faz denir. Sürükleyici çözelti, kolondan ya da sabit olan fazdan sürekli olarak geçen faza verilen isimdir. Numunenin taşınmasına yardımcı olur. Numune ile sabit faz arasında değişimleri öğrenmek için değişik sürükleyici çözeltiler kullanılmaktadır. Nonkovalent bağın etkisiyle sürükleyici çözelti ile hareket eden numune sabit fazdan geçmesi esnasında içeriğindeki bileşenler göç etmeye başlar (Erişim) (<http://ulvireha.fidanci.org/>, 30 Mart 2021, s.14).

Kolondan geçen numuneler eğer sabit faz ile bağları daha kuvvetli ise ayrılma zamanı uzun zaman alır ve kolonu daha geç terk eder. Sürükleyici çözelti ile aralarındaki bağlantı kuvvetli olur ise numunenin ayrımı daha çabuk olur. Sabit faz ile ayırıcı kolondan başka değişik kolonlar bulunmaktadır. Örnek olarak gözcü ve ayırıcı kolonları sayabiliriz. En çok tercih edilen kolonlar pikleri net veren ve pikleri daha iyi ayıran kolonlardır (Erişim) (<http://ulvireha.fidanci.org/>, 30 Mart 2021, s.14).

Cihazda bulunan dedektör, yüksek basınçlı sıvı kromatografisinden geçen numunenin miktarını belirleyip ekrana numunenin piklerini oluşturan en önemli bölümü olarak bilinir. Cihazda oluşan sinyalleri meydana getiren kısım ise ekrandır. Ekran sabit fazın arkasında bulunmaktadır. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde kullanılmakta olan detektörlere örnek olarak DAD (foto diyot dizi dedektörü), FLD (floresan dedektörü) ve UV (ultraviyole dedektör) verilebilir (Erişim) (<http://ulvireha.fidanci.org/>, 30 Mart 2021, s.15).

UV Dedektörler bildiğimiz mor ötesi görünür alan cihazları ile aynı özelliktedir. Normal UV Dedektörlerde analitin geçtiği hücrede bir UV lambası, bir monokromator, fotodiyat dedektör bulunmaktadır. Analitin absorpsiyon yaptığı dalga boyu seçilerek bu dalga boyunda çalışılır.

UV dedektörün en gelişmiş hali DAD Dedektör veya PAD detektördür. En sık kullanılan temel dedektördür.

Floresans Dedektörleri: Analitin kendisinin floresans özelliğe sahip olduğu durumda veya analite türevlendirme biriminde bir reaktif eklendiği zaman yapay olarak floresans özellik kazandığı durumda kullanılabilir (Erişim) (<https://acikders.ankara.edu.tr/>, 31 Mart 2021, s.42).

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde bulunmakta olan önemli ekipmanlar arasında parça kollektörü ve ard basınç regülatörü bulunmaktadır. Detektörün arkasında basıncı sabit tutan basınç regülatörü vardır. Basınç regülatörü sayesinde hava kabarcıklarının oluşması önlenir. Kromatografiden arta kalanları ise parça kolektörü biriktirmektedir (Erişim) (<http://ulvireha.fidanci.org/>, 30 Mart 2021, s.16).

Her yüksek basınçlı sıvı kromatografisi cihazları için farklı kolon paketleri bulunmaktadır. Değişik ölçü, boyut ve süzgeçlerde paketler bulunmaktadır. Değişik alanlarda kullanılmak için dizayn edilmiş kolon paketlemelerinin olduğu bilinmektedir (Erişim) (<http://ulvireha.fidanci.org/>, 30 Mart 2021, s.16).

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi uygulamalarının en kritik kısmı maddenin tanımlanmasıdır. Maddenin tanımlanmasında seçilen dedektör önem arz etmektedir. Diğer kritik noktalar ise sürükleyici çözeltilerin ve kolonun seçilmesidir. Bir maddenin çözelti içerisinde yoğunluğunun bulunması miktar analizi ile yapılmaktadır. İlk olarak standart bileşiklerdeki maddenin konsantrasyonları ölçülmesi gerekmektedir. Kromatografi ile elde edilen bileşiklerin grafikleri bilinmeyen maddeyle karşılaştırılarak miktar tayini yapılabilmektedir (Erişim) (<http://ulvireha.fidanci.org/>, 30 Mart 2021, s.17).

1.3.1. Mobil Faz Bölümü

Analiz ettiğimiz maddeler analiti taşıyan hareketli fazdır, Mobil faz, genellikle sulu tampon çözeltiler ve su, bunların asetonitril ve/veya metanol ile oluşturulan çözeltileri veya organik solventlerden oluşur. pH değeri ve mobil fazın bileşimi ayırımı direk etkilemektedir, numune tipi, kolona ve kullanılan tekniğe göre mobil fazın seçilmesi gerekir (Erişim) (<https://acikders.ankara.edu.tr/>, 31 Mart 2021, s.43).

1.3.2. Degazör Bölümü

Çözünmüş havanın ve mobil faz şişesinden taşınan hareketli fazdaki hava kabarcıklarının giderilmesini sağlar, pompa tiplerine ve kullanılan mobil faz adedine göre degazörler bulunduğu bilinmektedir (Erişim) (<https://acikders.ankara.edu.tr/>, 31 Mart 2021, s.43).

1.3.3. Pompa Bölümü

Pompa temel olarak mobil fazın, yüksek basınçla yüksek basınçlı sıvı kromatografisi sistemi içinde hareket etmesini sağlar, mobil fazı degazörden çekip, kolon ünitesine ve örneklemeye gönderir, bu işlemi basınç değerini ve akış hızını ayarlayarak yapmaktadır. Pompalar akış hızı aralıklarına göre Analitik-Preparatif, Preparatif ve Analitik olarak gruplandırılabilir. Analitik özellikteki pompalar çoğunlukla 0.1 – 5ml akış değerlerinde kullanılmaktadır. Karıştırma kabiliyetlerine ve mobil faz adedine göre de Binary Gradient (Çift Kanallı Mikserli), Quaternary Gradient (Dört Kanallı Mikserli-Miksersiz) ve İzokratik (Tek Kanallı) olarak dizayn edilebilmektedir. Bazı üretici firmalar (LabAlliance) kullanıcının isteğine göre sekiz kanala kadar özel dizayn yapmaktadır. Gradient çalışmalarda karışım değişik zamanlarda değişik oranlarda yapılabilir, izokratik çalışmalarda mobil faz önceden karıştırılıp hazırlanır. Bu sayede analiz süreleri azaltılarak, analiz kalitesi artırılabilir. Pompa ünitesi genellikle basınç dengeleyici (damper), inlet, iki pistonlu başlık, outlet check valflerden ve işlemciden oluşur. Günümüzde ultra basınçlı ve nano pompaların kullanılmaya başlamasıyla, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi sistemleri UHPLC ve nHPLC gibi isimlendirilmektedir. Uzun süreli kullanım ve tekrarlanabilir sonuçlar için bakımına ve pompa temizliğine dikkat edilmesi gerekmektedir (Erişim) (<https://acikders.ankara.edu.tr/>, 31 Mart 2021, s.44).

1.3.4. Örnekleyici Bölüm

Örnekleyici numunelerin detektöre ve kolona gönderilmesini sağlamaktadır. Örnekleyici iki tipten oluşmaktadır; Otoörnekleyici (Otomatik) ve Manuel (El tipi) modeller olarak sıralanabilir. Otoörnekleyicilerde numune şırıngaya otomatik olarak çekilerek sisteme verilir. Manuel örnekleyicilerde ise numune bir enjektöre çekilip valf yardımıyla sisteme gönderilmektedir. Bazı örnekleyicilerde ısıtma, soğutma, karıştırma ve seyreltme özellikleri bulunmaktadır. Ayrıca vialleri 10 ile 1000 vial kadar değişik kapasitede olan örnekleyiciler bulunabilmektedir. Otoörnekleyiciye numune vermeden önce filtreden geçirilerek numunenin temizliği yapılır ve temizliği yapılmış olan numune sisteme verilmektedir. Eğer kirli numune sisteme verilirse sistem hemen kirlenir ya da tıkanır. Numuneleri cihaza vermeden önce öncelikli olarak enjektör filtresinden geçirmemiz gerekmektedir, numunenin sisteme mümkün

olduğunca renksiz ve berrak olarak verilmesi tercih edilir (Erişim) (<https://acikders.ankara.edu.tr/>, 31 Mart 2021, s.44).

1.3.5. Kolon Fırını - Kolon Bölümleri

Sabit Faz (Kolon) maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanarak birbirinden ayırt edilmesini sağlamaktadır. Çoğunlukla PEEK, Cam ve Çelikten imal edilmektedir, içi (polimer veya silika gibi) sabit fazla belirli ölçülerde doldurulmaktadır. Kolonda bulunan fırın, kolonu sabit sıcaklıkta tutmak ve korumak için kullanılmaktadır. Fanlı, peltier ve blok ısıtıcılı kolon fırınlar bulunmaktadır. Peltier kolon fırınları daha sabit sıcaklık sağlamakta, çok çabuk ısıtmakta ve soğutmakta olduğu göz önüne alındığında daha çok tercih edilmektedir. Multi kolon teknoloji ve kaçak sensörlü olan sistemlerde bulunmaktadır. Kolonlar çoğunlukla fonksiyonel grup eklenmiş polimer bazlı ya da silika dolgulu parçalardır. Yüksek sıvı kromatografisinin kullanılmaya başlamasıyla ilk başta kullanılan silika bazlı kolonlar artık kullanım yerlerini çok çabuk analiz yapma özelliğine sahip nano ve mikro gözenekli yapıda polimer bazlı kolonlara bırakmaya başladığı görülmektedir. Polimer kolonları silika bazlı kolonlardan ayıran en önemli özellik ortalama 3 kat daha uzun ömürlü olmaları ve rejenere edilebilir olmalarıdır. Kullanılan kolon (sabit faz), moleküler etkileşim ve mobil faz türlerine göre yüksek basınçlı sıvı kromatografisi teknikleri aşağıda anlatılan gruplarda toplamamız mümkündür (Erişim) (<https://acikders.ankara.edu.tr/>, 31 Mart 2021, s.45).

1.3.6. Normal Faz Kromatografisi

Sabit faz polar Polimer – Silikajel ve üzerine bağlanmış $-NO_2$, $-CN$ veya NH_2 dolgu maddeleri mobil faz non-polar ya da düşük polariteye sahip Kloroform, Etiler, Hekzan vb. çözücüler ve karışımları analit kolondan ilk çıkmaktadır. Düşük polariteye sahip analit, mobil fazda çok iyi çözünüp ve kolondan ilk önce çıkamamasının nedeni yakın özelliklere sahip maddelerin birbiri içinde dağılma özelliği yüksek olmasından dolayıdır. Apolar analit, polar sabit fazla az etkileştiklerinden dolayı kolonda kısa süre tutulmasının nedeni ise yine aynı özellik sebebiyledir. Mobil fazın polaritesi azaltılarak alıkonma zamanı kısaltılır. Ayrıca mobil fazın polaritesi artırılarak alıkonma zamanı artırdığı bilinir (Erişim) (<https://acikders.ankara.edu.tr/>, 31 Mart 2021, s.46).

1.3.7. Ters faz kromatografisi

Sabit faz apolarda Silikajel-Polimer ve üzerine bağlanmış C18 kolonunda, oktil veya fenil grupları, metil, etil ve $-NH_2$ gruplu dolgu maddeleri bulunur. C18 kolonu HPLC aparatlarında kullanılan bir kolon şeklidir ve durağan fazı olarak Oktadesilsilana sahiptir. Oktadesilsilan (durağan fazda) alkil zincirinde 18 karbon atomuna sahiptir.

Mobilfaz polar (Metanol, Asetonitril, Tetrahidrofuran gibi güçlü organik çözücülerin zayıf çözücü olan sulu veya tamponlanmış, pH ayarı yapılmış karışımları)

Yüksek polariteye sahip analit, apolar sabit faz ve polar mobil faz kolondan ilk çıkar. Apolar sabit faza örnek olarak; oktil, fenil grupları, etil, metil ve $-NH_2$ gruplu dolgu maddeleri ve üzerine bağlanmış C18 ile silika jel-polimer verilebilir, polar mobil faza örnek olarak ise asetonitril, metanol, diklorometan ve etanol gibi güçlü organik çözücülerin zayıf çözücü olan sulu veya pH ayarı yapılmış ve tamponlanmış karışımları verilebilir.

Yüksek polariteye sahip analitler yakın özelliklere sahip madde oldukları için ve birbiri içinde dağıldıkları için kolondan ilk önce çıkarmaktadırlar. Diğer taraftan polar analitler aynı özelliklerden dolayı apolar sabit faz ile çok az etkileşmesinden dolayı kolondan kısa sürede çıkmaktadır.

Mobil fazın polaritesi azaltmak için alıkonma zamanı kısaltılır. Mobil fazın polaritesi artırmak için ise alıkonma zamanı artırılır.

Ters faz kromatografisinde polaritesi azaltılmış mobil fazda alıkonma zamanları kısa, yüksek polariteye sahip mobil fazda ise alıkonma zamanları uzundur.

Normal faz kromatografisinde polaritesi arttırılmış mobil fazda alıkonma zamanları kısa, düşük polariteye sahip mobil fazda ise alıkonma zamanları uzundur (Erişim) (<https://acikders.ankara.edu.tr/>, 31 Mart 2021, s.47).

1.3.8. İyon Değişirme Yöntemi

Suda çözünen organik bileşenlerin analizinde ayrıca iyonik maddeleri ayırmak için kullanılmakta olan bir yöntemdir.

Anyonlar için pozitif yüklü fonksiyonel gruplu dolgu maddeli kolon çeşitleri kullanılırken, katyonlar için negatif yüklü fonksiyonel gruplu dolgu maddeli kolon çeşitleri kullanılmaktadır.

Kolonda tutunma gücü iyonun molekül ağırlığı arttıkça artmaktadır (Erişim) (<https://acikders.ankara.edu.tr/>, 31 Mart 2021, s.47).

1.3.9. Eleme Yöntemi

Eğer analitlerin molekül ağırlıkları farkı çok büyük ise karışımların bir arada analiz edilmesinde kullanılan bir yöntemdir.

Bu teknikte kolon dolgu maddesi ile analitler arasında fiziksel bir etkileşim bulunmaktadır. Kolon dolgu maddesindeki polora sığmadığı için büyük molekül ağırlığındaki analitler kolonu en önce terk etmektedirler.

Çoğunlukla bu yöntem şeker, protein ve polimer analizlerinde kullanılmaktadır.

Eleme yönteminde kullanılan mobil faz sulu çözelti ise jel filtrasyon kromatografisi, organik çözücü ise jel geçirgenlik kromatografisi adı verilmektedir (Erişim) (<https://acikders.ankara.edu.tr/>, 31 Mart 2021, s.48).

1.4. Isı akışı kalorimetrisi (HFC)

Ticari olarak temin edilebilen tezgah ölçekli ısı akışı kalorimetreleri, normal kimyasal reaksiyonların araştırılması için yeterli bir değer olan ≈ 100 mW/l hassasiyete ulaşmaktadır. Küçük entalpi değişiklikleri olan reaksiyonların araştırılması veya biyolojik materyalin büyümesinin izlenmesi için daha yüksek bir hassasiyet gereklidir. Isı akışı ölçümlerinde gelişmiş bir hassasiyete yol açan birkaç olası yol vardır. Birinci yol, bir mikro kalorimetre kullanmaktır. Mikrokalerimetreler kolayca temin edilebilir ve litre başına birkaç miliwatt hassasiyete kolayca ulaşırlar. Bununla birlikte, küçük reaksiyon hacmi nedeniyle, bu tür bir alet, alet içinde karmaşık reaksiyonları gerçekleştirmek veya reaksiyon kütesine sensörleri yerleştirmek için pek uygun değildir. pH, havalandırma ve substrat konsantrasyonunun yerinde izlenmesi ve kontrol edilmesi gereken biyolojik fermentasyon durumunda, böyle bir alet kolaylıkla kullanılamaz. İkinci bir yol, standart bir fermantasyon reaktörünü bir kalorimetre için gereken kontroller ve ölçümlerle donatmaktır. Bu cihazlar, çalışma hacmi ile 20 ila 50 mW/l hassasiyete ulaşır. Bu aletler, kalorimetre içinde bir fermantasyon gerçekleştirmeye izin verir, ancak oldukça karmaşıktır ve çalıştırılması zordur. Bu çalışmada kullanılan, artan hassasiyete giden üçüncü bir yol, geleneksel bir

atölye ölçekli reaksiyon kalorimetresinin hassasiyetini geliştirmektir (Ian Marison,1998).

1.4.1 Isı Akışı Kalorimetrisi Ölçüm Prensibi

Bir ısı akışı kalorimetresi, ceketli bir reaktörün reaktör duvarı üzerinde bir ısı dengesi yaparak reaksiyon ısısını belirlemektedir. Reaktörün kabuğunda veya ceketinde, güçlü bir termostat, reaktör içeriğinin sıcaklığını kontrol etmek için kolayca ayarlanabilen tek tip bir sıcaklık sağlar. Denklem (1.4) bu ısı dengesinin en önemli terimlerini gösterir: (Ian Marison, 1998).

$$q_r + q_f + q_{accu} + q_{loss} = 0 \quad (1.4)$$

q_f reaktör duvarından geçen ısı akışını, q_r reaksiyondan kaynaklanan ısı akışını, q reaksiyon kütlelerinde biriken ısı akışını hesaplar ve q çevreye olan ısı akışını ifade eder. İlgilenilen terimi hesaplamak için, q_r ve denklem'in diğer tüm terimleri bilinmelidir. Reaktör duvarından geçen ısı akışı, q_f değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanır: (Ian Marison, 1998).

$$q_f = U.A.(T_r - T_j) \quad (1.5)$$

Burada U ısı transfer katsayısını, A transfer alanını, T_r reaksiyon kütlelerinin sıcaklığını ve T_j ceket sıcaklığını gösterir. q_{accu} aşağıdaki formüle göre hesaplanır: (Ian Marison, 1998).

$$q_{accu} = m.c_p.dT_r / dt \quad (1.6)$$

Burada m reaksiyon kütlelerini, c_p reaksiyon kütlelerinin özgül ısısını ve $d T r / d t$ reaksiyon sıcaklığının zamana göre türevidir (Ian Marison, 1998).

Yüksek duyarlı bir alet için, denklem'in farklı terimleri ayrıca yüksek hassasiyetle ölçülmelidir. (1.5) denkleminden, ısı akışının (q_f) doğru bir şekilde belirlenmesi için sıcaklık farkının doğru bir ölçümünün gerekli olduğu sonucu çıkar. Doğru bir sıcaklık farkı ölçümü gerekliliğinden kaçınmak için UA 'yı azaltma seçeneği anlamlı değildir, çünkü UA değeri kalorimetrenin ne kadar ısı değiş tokuş edebileceğini ve reaktör

içeriğinin ne kadar hızlı ısıtılabilirliğini veya soğutulabilirliğini belirler (Ian Marison, 1998).

Ölçülen değerlerden sayısal türevlerin hesaplanması, herkesin bildiği gibi zor ve zaman alıcı bir işlem olduğundan, bu çalışmada izlenen bir strateji olan reaktör içeriğinin sıcaklığını hızlı ve doğru bir şekilde kontrol ederek zamanı en aza indirmeye çalışılabilir. Isı kaybı tam olarak hesaplanamaz ve ısı kaybını en aza indirmek için yapıcı önlemler alınmalıdır (Ian Marison, 1998).

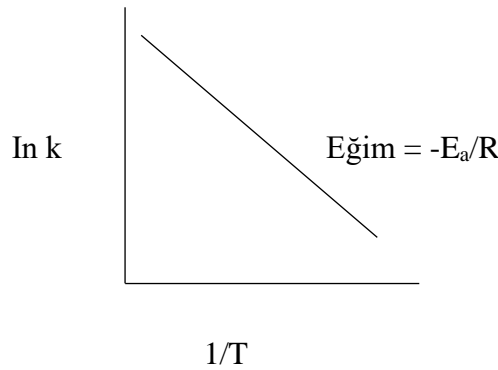
1.5. Arrhenius Denklemi

Kimyasal reaksiyonların sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius tarafından termodinamik açıdan incelenmiştir. Buna göre reaksiyon hız sabiti denklem (1.7)'de ifade edildiği gibidir.

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (1.7)$$

k, Reaksiyon hız sabiti (1/dakika) ; k_0 , sıcaklıktan bağımsız hız sabiti; E_a , aktivasyon enerjisi (kJ/mol) ; R, gaz sabiti (kJ/molK) ; T, mutlak sıcaklık.

Eşitlikten de görüldüğü gibi $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiği bir doğrudur ve bu doğrunun elde edilebilmesi için en az iki ya da üç yüksek sıcaklıkta reaksiyon hız sabiti deneysel olarak belirlenir ve şekil 1.5'de görüldüğü gibi elde edilen eğri ile daha düşük sıcaklıklarda değişim tahmin edilir (Z.Savaş, 2014).



Şekil 1.5. Arrhenius doğrusu (Labuza, 1980)

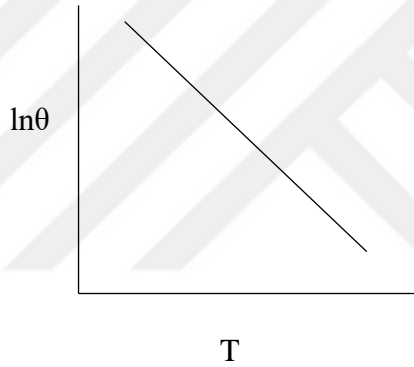
Su aktivitesi, katı madde konsantrasyonu, pH gibi parametrelerin aktivasyon enerjisini etkilemesi Arrhenius modelinin en büyük sınırlayıcısıdır. Bu nedenle öncelikle aktivasyon enerjisi üzerine etki eden faktörler belirlenmelidir (Z.Savaş,2014).

Raf ömrü ile depolama sıcaklığı arasında ilişki denklem (1.8)' de verilmiştir.

$$\ln \theta = -bT + c \quad (1.8)$$

θ , T sıcaklığındaki raf ömrü; b, $\ln\theta$ 'nın T'ye karşı grafiğinin eğimi; c, kesişim ya da referans sıcaklık

Basit olmasından dolayı raf ömrü tahmininde bu denklem sıklıkla kullanılır. Şekil 1.6'da denklemin grafiğe işlenmiş şekli görülmektedir (Z.Savaş, 2014).



Şekil 1.6. Raf Ömrü Eğrisi (Fu ve Labuza, 1997)

1.6. Yaşlanmanın yakıtların yanması üzerindeki etkisi

Kimyasal bütünlüğün yanı sıra, yakıt hizmet ömrü boyunca yakıtların yanma özellikleri de korunmalıdır. Bununla birlikte, yaşlanmanın barutların yanma özellikleri üzerindeki etkisi net değildir. Literatür, yaşlanmanın, itici formülasyona bağlı olarak yanma odasında oluşan maksimum basıncı artırabileceğini veya azaltabileceğini bildirmektedir. Son çalışmalar, yaşlanmanın yanma özellikleri üzerindeki etkisinin uygulanan yaşlandırma yöntemine bağlı olduğu sonucuna varmıştır (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

Nitroselüloz, selüloz nitrasyonundan elde edilen bir polimerdir. $H_2C-O-NO_2$ grubunun düşük bağ enerjisi nedeniyle, bu bağlar kolayca parçalanarak doğal ve otokatalitik bir bozunma sürecine yol açar (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

Bir itici maddenin bozunması, bazı kimyasal ve fiziksel özelliklerdeki değişim izlenerek tahmin edilebilir. Bu işlem sırasında, örneğin ağırlıkta, salınan gazların hacminde, yanma ısısında ve stabilizör konsantrasyonunda bazı değişiklikler meydana gelir. İtici gazın bozunma seviyesini değerlendiren testler genellikle kimyasal stabilite testleri olarak adlandırılır. Abel ısı testi, metil mor testi ve Bergmann-Junk testi gibi geleneksel kararlılık testleri sınırlıdır. Bu nedenle, kromatografik ve termal analiz teknikleri de dahil olmak üzere analitik yöntemlere dayalı yeni değerlendirme teknikleri geliştirilmiştir (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

Doğal olarak, daha yüksek sıcaklıklar, termodinamik bir bakış açısından başka kimyasal reaksiyonların ortaya çıkmasına neden olabilir. Bu nedenle uluslararası standartlar ekstra reaksiyonların etkisini azaltmak amacıyla bu tekniklerin her biri için özel koşullar oluşturmak için özellikle yararlıdır (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

Nitroselüloz bozunması ekzotermik bir süreç olduğunda, yapay yaşlandırma işlemi sırasındaki ısı üretimi, bozunmanın derecesi hakkında bilgi sağlar. Bu nedenle, ısı akışı kalorimetrisi (HFC) özellikle yararlıdır (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

1.7. Literatür Özeti

Mühimmatın kullanılmadan önce uzun süre saklanması yaygındır. Bu nedenle, tek bazlı itici yakıt kullanan mühimmatlar özel dikkat gerektirir. Ana bileşenleri olan nitroselüloz, belirgin bir kimyasal bozunma ile sonuçlanan kendiliğinden ve otokatalitik ayrışmaya uğrar. Kendiliğinden tutuşma, bozulmuş NC bazlı iticilerde tercih edilir (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

Kimyasal bütünlüğün yanı sıra, yakıt hizmet ömrü boyunca yakıtların yanma özellikleri de korunmalıdır. Bununla birlikte, yaşlanmanın barutların yanma özellikleri üzerindeki etkisi net değildir. Literatür, yaşlanmanın, itici formülasyona bağlı olarak yanma odasında oluşan maksimum basıncı artırabileceğini veya azaltabileceğini bildirmektedir. Son çalışmalar, yaşlanmanın yanma özellikleri üzerindeki etkisinin uygulanan yaşlandırma yöntemine bağlı olduğu sonucuna varmıştır (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

Nitroselüloz, selüloz nitrasyonundan elde edilen bir polimerdir. $H_2C-O-NO_2$ grubunun düşük bağ enerjisi nedeniyle, bu bağlar kolayca parçalanarak doğal ve otokatalitik bir bozunma sürecine yol açar (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

Bir itici maddenin bozunması, bazı kimyasal ve fiziksel özelliklerdeki değişim izlenerek tahmin edilebilir. Bu işlem sırasında, örneğin ağırlıkta, salınan gazların hacminde, yanma ısısında ve stabilizör konsantrasyonunda bazı değişiklikler meydana gelir. İtici gazın bozunma seviyesini değerlendiren testler genellikle kimyasal stabilite testleri olarak adlandırılır. Abel ısı testi, metil mor testi ve Bergmann-Junk testi gibi geleneksel kararlılık testleri sınırlıdır. Bu nedenle, kromatografik ve termal analiz teknikleri de dahil olmak üzere analitik yöntemlere dayalı yeni değerlendirme teknikleri geliştirilmiştir (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

Kromatografik tekniklerle ilgili olarak, bazı örnekler yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC), boyut dışlama kromatografisi (SEC) ve jel geçirgenlik kromatografisidir (GPC). Termal analiz teknikleri arasında diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), ısı akışı kalorimetrisi (HFC) ve diğerleri bulunur. Isıtmaya dayalı bu teknikler ile, yaşlandırılacak numuneler yüksek sıcaklıklara çıkarılır, bu şekilde yaşlanma süreci simüle edilmiş olur. Doğal olarak, daha yüksek sıcaklıklar, termodinamik bir bakış açısından başka kimyasal reaksiyonların ortaya çıkmasına neden olabilir. Bu nedenle uluslararası standartlar ekstra reaksiyonların etkisini azaltmak amacıyla bu tekniklerin her biri için özel koşullar oluşturmak için özellikle yararlıdır (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

Yaşlandırılmış numuneler, kimyasal stabilitesi, kalorifik değerindeki düşüş, stabilizör tüketimi ve nitroselülozun moleküler ağırlık dağılımı açısından karakterize edilmiştir (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

Nitroselüloz bozunması ekzotermik bir süreç olduğunda, yapay yaşlandırma işlemi sırasındaki ısı üretimi, bozunmanın derecesi hakkında bilgi sağlar. Bu nedenle, ısı akışı kalorimetrisi (HFC) özellikle yararlıdır (Bianca Figueirôa de Souza Defanti, 2020).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

HPLC cihazında hareketli faz olarak Merck marka %99,98 saflık asetonitril ve saf su kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Numunelerdeki stabilizör miktarı tayininde Agilent HPLC 1200 ve termal kararlılıklarının ve yaşlanma özelliklerinin incelenmesi amacıyla TAM 48 modelli HFC cihazı (Isı Akış Kalorimetre Cihazı) ile testler yapılmıştır.

2.3. Kullanılan Numunenin Özellikleri

Yakıtlar, içeriğinde bulunan nitroselüloza ilave olarak yüksek enerjili bir başka bileşen olan nitrik asit esteri içerirler. Numune olarak kullanılan çift baz (DB) klasik yakıtın temel içeriği nitrogliserin ve nitroselülozdan oluşmaktadır.

Genel olarak bilinen en önemli nitrik asit esterleri;

- Nitrogliserin (%30-40)
- Nitroselüloz (%20-30)
- Trietilen Glikol Dinitrat,(%30-40)
- Metriol Trinitrattır.(30-40)

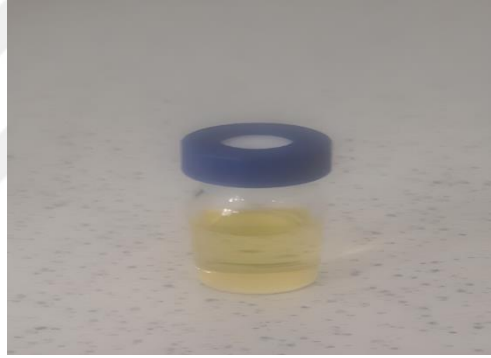
Yakıtlarda kararlaştırıcı (stabilizör) olarak;

- 2-Nitrodifenil Amin (%2-3)
- Tertiary Bütil Atekol (%1-2)
- Etil/Metil Santralit (%1-2)
- N-Metil –p-nitro-anilin (%1-2) gibi kimyasallar da kullanılmaktadır.

Çalışmalarda kullanılan numune Şekil 2.1’de numunenin asetonitril ile çözülmesi sonunda elde edilen çözelti Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Numune Örneği



Şekil 2.2. Numunenin Asetonitril ile Çözülmesinden Elde Edilen Çözeltisi

(Hacimde Ağırlıkça yüzde 0,4)

2.4. Yaşlandırma Yöntemi

Numuneler cam tüplere konularak 60, 70 ve 80 °C derecelere ayarlanmış olan ısıtma bloklarına yerleştirildi. Isıtma bloklarında yaşlanmaya tabi olan numuneler bize numunenin yaşlanma içerisinde nasıl bir davranış gösterdiğini simüle etmektedir.

2.5. HPLC Yöntemi ile Stabilizör Tayini

Aşağıda verilen kromatografik koşullar kullanılarak numunelerdeki stabilizör miktarı belirlendi. Elde edilen Kromatogram Şekil 3.2’de gösterildi. Kromatograma bakıldığında, 5.9 dakikada DPA’nın % kütleli miktarına ulaşıldı.

Sonrasında ise, tüm numunelere ait kromatogramlardan yararlanarak stabilizör miktarları hesaplandı ve Tablo 3.1’de verildi. 60, 70 ve 80°C’ deki sıcaklıklar ile numuneler hızlı şekilde yaşlandırıldı, yaşlanmaya bağlı olarak numunenin ilerleyen yıllarda kararlı durumda olup olmadığını simüle edildi.



Şekil 2.3. HPLC (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi) Cihazı

Çalışmadaki kromatografik koşullar aşağıda belirtilmiştir.

Kromatografik koşullar:

Enjeksiyon hacmi	: 10-20µl
Sıcaklık	: 35 -45°C
Dalga boyu	: 190-400 nm.
Akış hızı	: 0.1-5ml/dk
Kolon	: C8

Teste başlamadan önce aradığımız difenilamin standardı ile cihazın kalibrasyonu yapılır. Difenilaminden 0.3, 0.7 ve 1 gram alınarak 200 ml asetonitrilde çözülür. Hazırlanan çözeltiler ile kalibrasyon eğrisi çizilir. Daha sonra 1 gram numune 200 ml asetonitril ile çözüldükten sonra filtreden geçirilerek viallere konur ve vialler cihazın otomatik numune verme bölümüne yerleştirilir. Cihaza enjekte edilen numune, yürütücü faz olan asetonitril sıvısı ile kolona gönderilir. Yürütücü fazın ilerlemesi cihazdaki pompanın ayarlanması ile ideal hızda çalışması sağlanır. Numune kolondan geçerken numunenin stabilizör kütleli % miktarı yapılan kalibrasyona göre grafiksel olarak ekranda görülür. Numunedeki belirlenen stabilizör kütleli % miktarı bize numunenin kararlılık oranını vermektedir. Stabilizör madde miktarı tayini testi, STANAG AOP 48 Edition 2'ye göre gerçekleştirilmiştir. Bu test stabilizör madde miktarı yüzdesinin, 0,2 kritik değerine düşme süresini ölçmek ve buna göre ömür durumu tespiti yapmak için yapılmıştır. Yaşlandırma sonrasında stabilizör madde miktarı değerlerinde azalma gözlenmiştir.

2.6. HFC Yöntemi ile Kararlılık Tayini

HFC cihazı ile yapılan kararlılık testleri, oda sıcaklığında (25°C) numunelerin STANAG 4582'ye göre en az 10 yıl depolanıp depolanmayacağı kararının verilmesi amacıyla yapılmıştır (NATO/STANAG 4582, 2004).



Şekil 2.4. HFC (Isı Akış Kalorimetresi) Cihazı

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Yapay Yaşlanmanın Etkileri

Numunenin yapay yaşlandırma yapılmadan öncesinde ve sonrasında numunelerdeki değişim görüntüleri



Şekil 3.1. Numunenin Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Kronolojik Sıralanması

3.2. HPLC ve HFC Testleri

HPLC ve HFC testleri, numune içerisinde bulunan etkin madde oranında bir değişiklik olup olmadığı ve ömür durumunun belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Numunelerle yapılan testlerde etkin madde olan Difenilamin (DPA) miktarı ve numunelerin kararlılık durumları belirlenmiştir. Sonuçların değerlendirilmesinde, stabilizör testi için AOP 48 Edition 2 ve kararlılık testi için ise STANAG 4582 kullanılmıştır (NATO/AOP-48 (Edition 2), 2008)

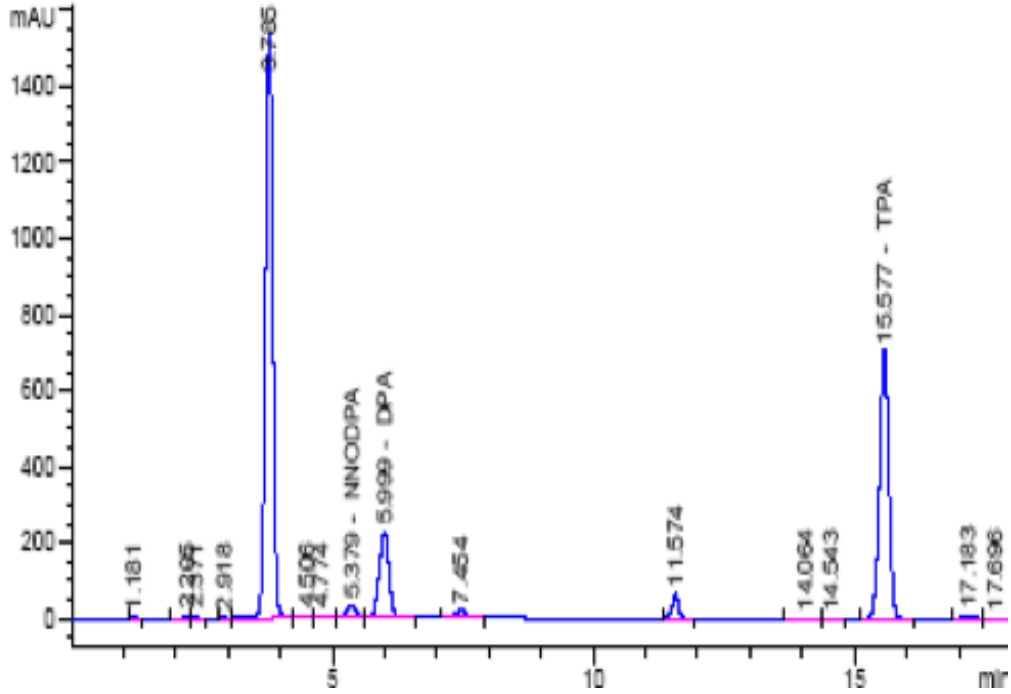
3.3. HPLC Test Sonuçları

Tablo 3.1. HPLC Stabilizör Madde Miktarı Test Sonuçları

Stabilizör Madde Miktarı Oranları		
Sıcaklık (°C)	Süre (Gün)	% Kütlesel Stabilizör Miktarı
Yaşlanmamış	0	0,7500
60	30	0,7000
	60	0,6400
	90	0,5800
	120	0,4400
70	10	0,6800
	20	0,6300
	30	0,5700
	40	0,4800
	50	0,3800
80	5	0,6500
	10	0,6200
	15	0,5800
	20	0,4700
	20	0,3800
	25	0,3300

Yaşlanmamış ve 60,70 ve 80 °C' de yaşlandırma sonrası yapılan stabilizör madde miktarı test sonuçları Tablo 3.1'de sunulmuştur.

Numunede bulunan nitrat esterleri, ortam koşullarında kararsızdır ve meydana gelebilecek ayrışma reaksiyonlarını engellemek ve yavaşlatmak için stabilizör denilen numuneyi kararlaştırıcı ajanlar eklenmektedir. Fakat stabilizörlerde yaşlanmaya bağlı olarak bozunmakta, değerleri azalmakta ve görevlerini yerine getirememektedir. Tablo 3.1'de stabilizör değerlerinin yaşlanma ile azaldığı görülmektedir. STANAG AOP 48 Edition 2 bize numunelerdeki stabilizör değerlerinin zamanla azalacağını söylemektedir. STANAG'taki verilen hesaplamalarla numunelerin ne kadar ömrü kaldığını bulmamıza yardımcı olmaktadır. Andrade Jony'un, 2007 yılında 60, 70 ve 80 °C'de yapmış olduğu yaşlandırma çalışmasında stabilizör değerlerinin zaman geçtikçe azaldığını belirlemiştir. Literatür çalışmasına benzer olarak yapılan bu deneysel çalışmada kullanılan çift baz (DB) klasik yakıtların ömrünün yaşlanmayla azaldığı görülmüştür.



Şekil 3.2. HPLC Sonuç Grafiği

HPLC cihazı ile yapılan 80 °C 5 gün yaşlanmaya ait stabilizör testine ait örnek grafik Şekil 3.2'de görülmektedir.

3.4. HFC Test Sonuçları

Tablo 3.2. HFC Kararlılık Test Değerleri.

Sıcaklık (°C)	Süre (Gün)	Numune	Isı Akış Değeri (µW/g)	Standart Sapma	
Yaşlanmamış	0	1	38,17	4,73	
		2	31,47		
60	30	1	30,51	0,52	
		2	31,25		
	60	1	31,27	0,40	
		2	31,84		
	90	1	31,45	0,54	
		2	30,69		
120	1	30,58	0,68		
	2	31,55			
70	10	1	32,13	0,59	
		2	32,97		
	20	1	30,27	0,16	
		2	30,49		
	30	1	25,22	0,11	
		2	25,37		
	40	1	22,91	1,10	
		2	21,35		
	50	1	21,81	0,32	
		2	21,36		
	80	5	1	35,49	0,86
			2	34,27	
10		1	23,79	0,36	
		2	23,27		
15		1	19,38	0,03	
		2	19,42		
20		1	16,13	0,50	
		2	16,84		
20		1	15,76	1,04	
		2	14,29		
25		1	15,28	0,06	
		2	15,36		

Isı akış kalorimetresi cihazındaki kararlılık testi değerleri tablo 3.2’de verilmiştir.

Yapılan test sonuçlarından, ısı akış değerlerinin $114 \mu\text{W/g}$ 'ı geçmediği için numunelerin kararlı yapıda oldukları görülmektedir.

Tek, çift ve üç bazlı patlayıcılar STANAG 4582'ye göre; Belirli bir sıcaklıkta, test süresince toplam ısı akışının 5 J/g olduğu andan, test değerlendirme süresinin sonuna kadar geçen süre içerisinde, en yüksek ısı akış değeri, o sıcaklık için verilen limit değerini geçmemesi durumunda, 25°C 'de izotermal depolamaya eşdeğer sıcaklıklarda depolanan patlayıcılar en az on yıl süre için kimyasal olarak kararlı kalacaktır.

HFC cihazı ile iki bazlı numuneler ile yapılan kararlılık testi, 80°C 'de yapılmış ve bu sıcaklık değerinde ısı akış limit değeri $114 \mu\text{W/g}$ 'dır. 80°C 'de çalışan HFC cihazında numunenin ısı akış değerleri 10,6 gün süresince ölçüldü. Cihazın çalışma sıcaklığı olan 80°C 'de 10,6 gün değeri, 25°C 'de en az 10 yıl depolamaya eşdeğer süreye karşılık gelmektedir. HFC cihazı ile kararlılık testi yapılan numunenin en yüksek ısı akış değeri limit değer olan $114 \mu\text{W/g}$ 'ın altında bulunmuştur.

3.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Numunelerin aktivasyon enerjisi Arrhenius Denklemi'ne göre numunenin içerisindeki stabilizör miktarlarının değişimi analiz edilerek bulunmuştur. Yaşlandırılan numunelerin içerisindeki stabilizör miktarlarının değişimi zamana ve sıcaklığa göre analiz edilmiştir. Analizler stabilizörün numune içindeki reaksiyonlarının derecesi sıfırıncı ve birinci derece kabul edilerek Arrhenius Denklemi'ne göre yapılmıştır. Sıfırıncı dereceden reaksiyonlarda, reaksiyon hızı reaksiyona giren maddenin derişiminden bağımsızdır. Birinci dereceden reaksiyonlarda ise reaksiyon hızı, reaksiyona giren ya da oluşan ürünlerden birisinin konsantrasyonunun birinci kuvvetine bağlıdır. Reaksiyon derecesi belirlenmesinden sonra (k) ile simgelenen hız reaksiyon sabiti daha sonra (E) ile simgelenen aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Analiz sonuçları 0. Derece ve 1. Derece grafiklere uygulanmıştır.

3.6. Sıfıncı Derece Reaksiyon

Reaksiyon derecesi sıfıncı derece kabul edildi ve aşağıdaki eşitlik kullanıldı (TS 11814, 2010).

$$\frac{x}{a} = kt \quad (3.1)$$

Formülde;

k = Verilen Sıcaklıkta Hız Sabiti, 1/gün

a = Stabilizörün Başlangıç Miktarı, %

x = t Zamanına Kadar Olan Stabilizör Değişimi

t = Süre, gün

t zamanına karşı x/a grafiği (3.1) Eşitlik kullanılarak çizilmiş ve grafikteki doğrunun eğiminden (k) hız sabiti bulunmuştur (TS 11814, 2010).

3.7. Birinci Derece Reaksiyon

Reaksiyon derecesi birinci derece kabul edildi ve aşağıdaki eşitlik kullanıldı (TS 11814, 2010).

$$\ln \left\{ \frac{a}{a-x} \right\} = kt \quad (3.2)$$

t zamanına karşı $\ln \left(\frac{a}{a-x} \right)$ grafiği (3.2) Eşitlik kullanılarak çizilmiş ve grafikteki doğrunun eğiminden (k) hız sabiti bulunmuştur.

Farklı sıcaklıklar için hız sabiti (k) hesaplandıktan sonra aktivasyon enerjisinin (E) hesaplanmasında (3.3) Eşitlik kullanılmıştır (TS 11814, 2010).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (3.3)$$

Formülde;

E = Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol

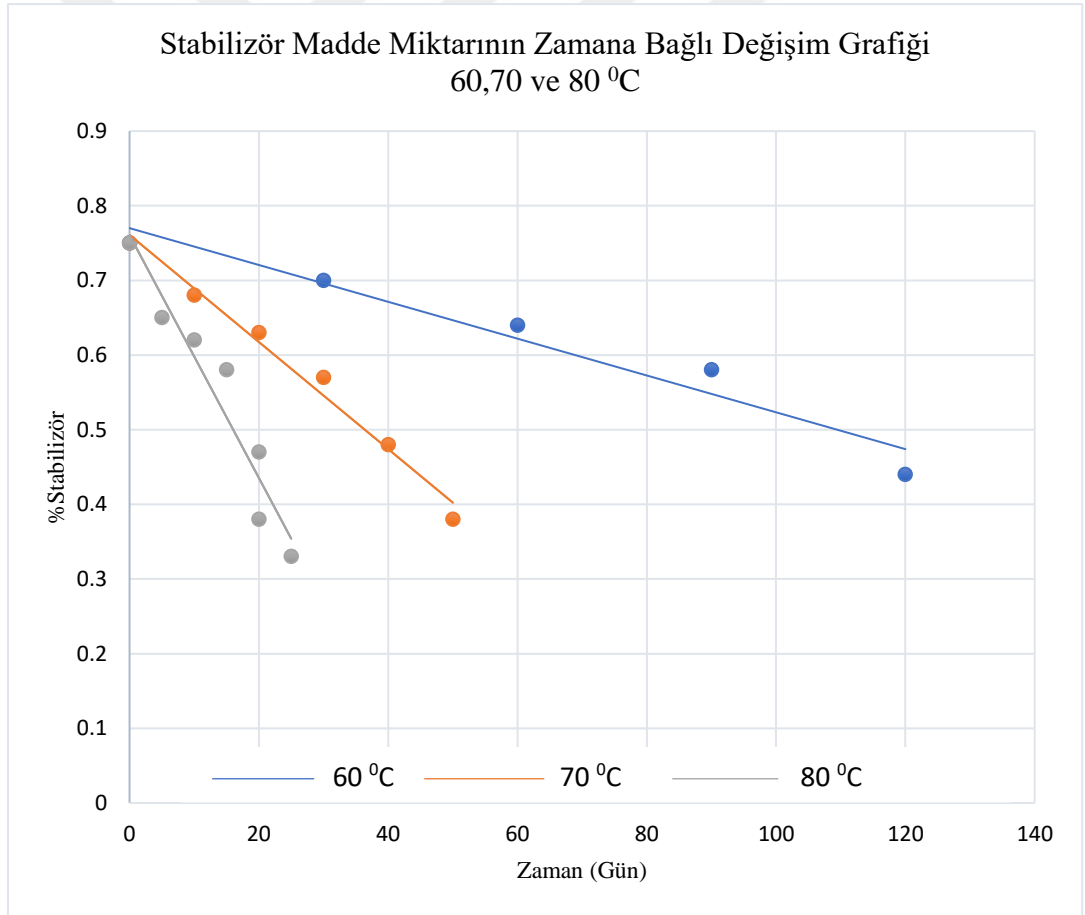
A = Frekans Faktörü (Çarpışma Sayısı)

R = Gaz Sabiti, 8,314 kJ/molK

T = Sıcaklık, K

Aktivasyon enerjisi $1/T$ 'ye karşı $\ln(k)$ grafiği çizilmiş ve buradan elde edilen doğrunun eğiminden $-E/R$ değeri kullanılarak aktivasyon enerjisi (E) hesaplanmıştır (TS 11814, 2010).

Stabilizör miktarının zamana göre değişimi Şekil 3.3'te, sıfırıncı derece Şekil 3.4'te ve birinci derece kinetik eşitliğe uyumluluğu Şekil 3.5'te verilmektedir.



Şekil 3.3. Stabilizör Miktarının Zamanla Değişimi

Grafikten görüldüğü gibi yaşlanma ile stabilizör değerlerinde azalma gözlenmiştir. Azalmanın nedeni yaşlanmaya bağlı olarak stabilizörlerin kararlılık özelliğini

kaybetmesidir. 70 ve 80⁰C sıcaklığa maruz kalan numuneler, 60⁰C'deki numunelere göre daha hızlı yaşlanmış olduğu için stabilizör oranlarındaki kayıp daha hızlı olduğu grafikte görülmektedir.

$$x_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} \quad (3.3)$$

denklemleri ile 60,70 ve 80 ⁰C'ler için hesaplanan RMS değerleri aşağıda verilmiştir.

Xrms=0,6312 (60⁰C için)

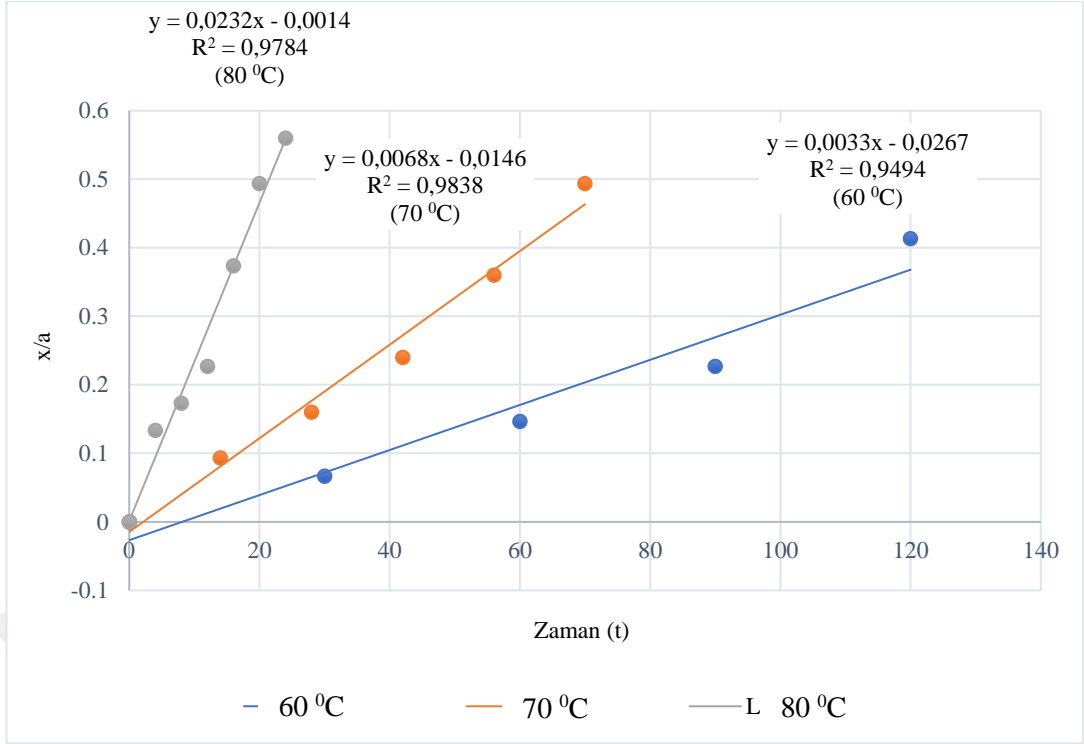
Xrms=0,5946 (70⁰C için)

Xrms=0,5581 (80⁰C için)

Tablo 3.3. Modellere Ait Hız Sabiti Değerleri.

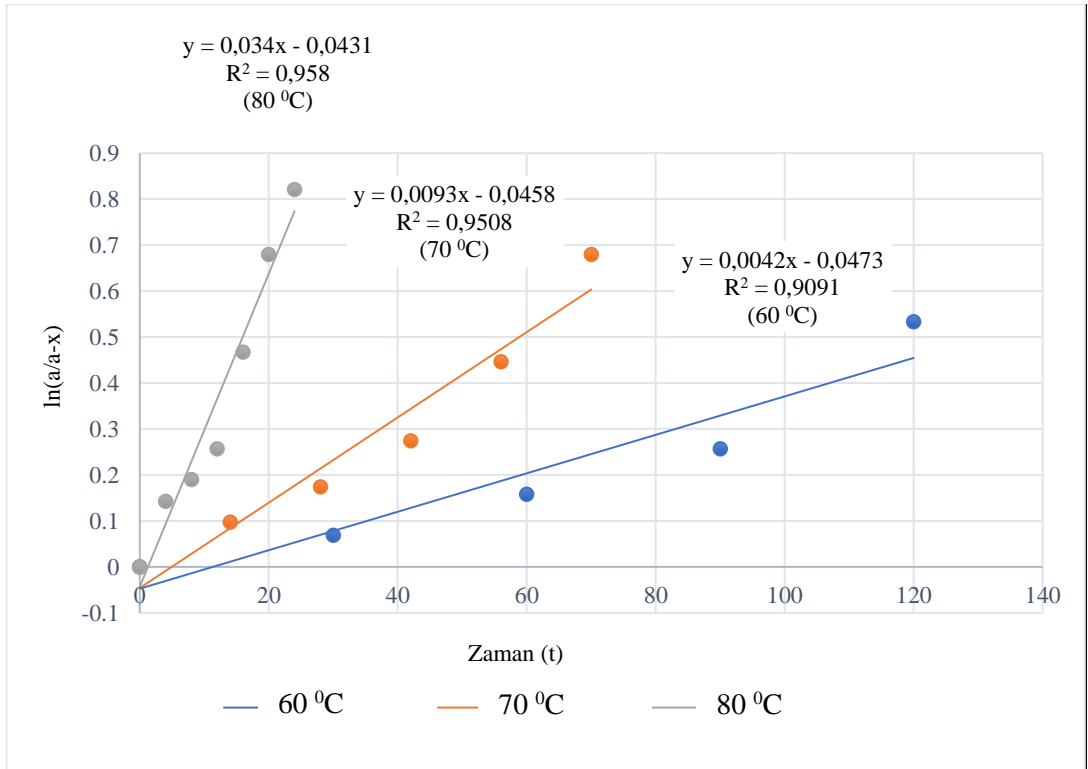
Sıcaklık, °C	Eğim (k)	
	Sıfıncı Derece M/gün	Birinci Derece 1/gün
60	0,0033	0,0042
70	0,0068	0,0093
80	0,0232	0,034

Stabilizör testi sonucunda sıfıncı ve birinci derece kabul edilmesiyle bulunan hız sabiti (k) değerleri Tablo 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Numune için 60,70 ve 80°C'de Sıfıncı Derece

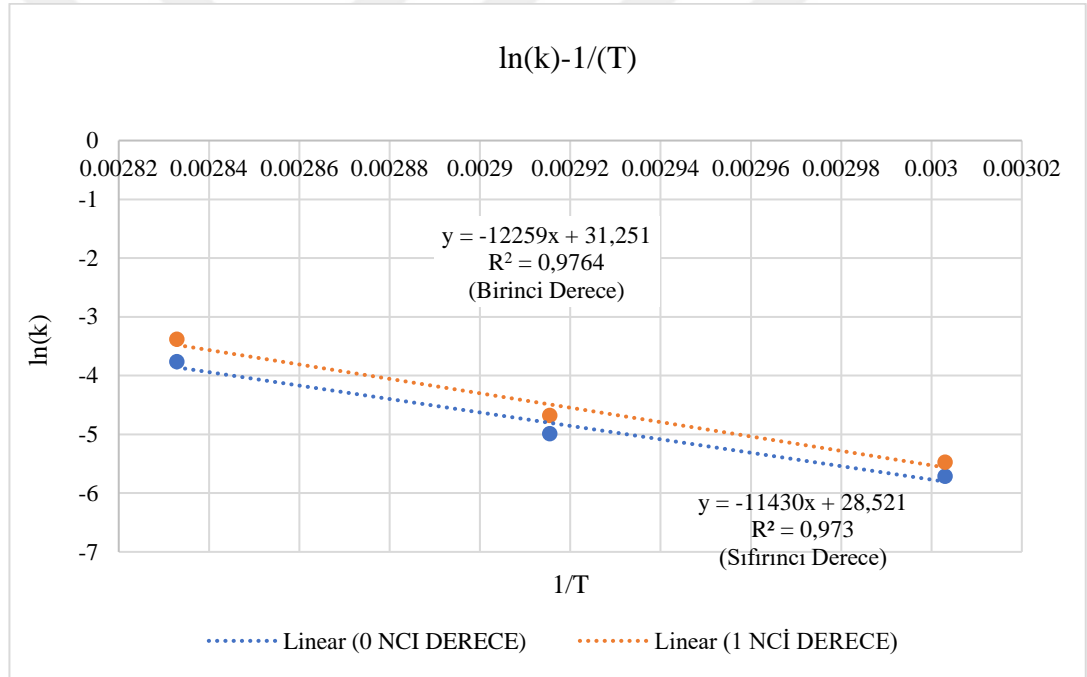
Sıfıncı derecedeki grafikte görüldüğü gibi 70 ve 80°C sıcaklığa maruz kalan numuneler, 60°C'deki numunelere göre daha hızlı yaşlanmış olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3.5. Numune için 60,70 ve 80°C'de Birinci Derece

Sıfırıncı derecedeki grafikte olduğu gibi birinci derecedeki grafikte 70 ve 80°C sıcaklığa maruz kalan numuneler, 60°C'deki numunelere göre daha hızlı yaşlanmış olduğu anlaşılmakta ve doğruluğun sıfırıncı derecede daha fazla olduğu görülmektedir.

Sıfırıncı derecede yarılanma süresi $t_{1/2}=(A_0)/2k$ formülünden $t_{1/2}=0,70/2(0,0033)$ $t_{1/2}=106$ gün bulunmuş. Birinci derecede yarılanma süresi $t_{1/2}=I_n2/k$ formülünden $t_{1/2}=0,693/0,0042$ $t_{1/2}=142$ gün bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar bozunmanın sıfırıncı derecede olduğunu göstermektedir. Bozunmanın hangi derecede olduğu bulunduktan sonra hız sabitleri ile Şekil 3.6'da çizilen grafikteki eğimden aktivasyon enerjisi, reaksiyon sıfırıncı derece kabul edildiği zaman 95,03 kJ/mol bulunmuştur. Reaksiyonun birinci derece kabul edildiği durumda ise 101,92 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 3.6. Reaksiyonların Sıfırıncı ve Birinci Dereceden Aktivasyon Enerjisinin Bulunması.

Sıfırıncı ve birinci derece denklemlerden k hız sabitleri bulunduktan sonra yukarıdaki $\ln(k)$ 'ya karşı $1/T$ grafiği çizilerek eğimlerden aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

3.8. Depolama Ömrü ve Yaşlanma Faktörünün Belirlenmesi

Aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasından sonra numunelerin yaşlanma faktörü (F) değerleri ve 25°C'deki depolama ömürleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamada (3.4) eşitliğine göre daha önce hesaplanan aktivasyon enerjisi ve F faktörünün bulunacağı test sıcaklıkları girildikten sonra F faktörü hesaplandı (NATO/STANAG 4582, 2004).

$$F = \frac{k_1}{k_2} = e \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (3.4)$$

$$t_2(25^\circ\text{C}'\text{deki ömrü}) = F \times t_1(T_1^\circ\text{C}'\text{deki ömrü}) \quad (3.5)$$

Formülde;

F = Yaşlanma Faktörü

k_1, k_2 = Reaksiyon Hız Sabitleri (T_1 ve T_2 Sıcaklıkları için)

T_1 = Test Sıcaklığı, K

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

E = Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol

t_1 = Numunenin $T_1^\circ\text{C}$ Sıcaklıktaki Yaşlanma Süresi veya Ömrü, Gün

t_2 = Numunenin 25°C Sıcaklıktaki Ömrü, Gün veya Yıl

Her numunenin 60°C, 70°C ve 80°C sıcaklıklara karşılık gelen 25°C'de depolanma ömürlerinin hesaplanması için, sıfıncı ve birinci dereceden reaksiyon için bulunan aktivasyon enerjilerinin en küçüğü olan aktivasyon enerjileri kullanılmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri arasından en düşük olanın alınmasındaki amaç, numunelerin ömürlerini belirlemede mümkün olduğunca emniyetli koşullarda olmaktır. Bunun sebebi, aktivasyon enerjisi daha düşük kabul edildiğinde, numunenin yaşlanma eğiliminin daha fazla olması ve dolayısıyla stabilizör değerinin azalması ile numunenin ömrünün kısalmasıdır. Örneğin numune için hesaplanan aktivasyon enerjileri, reaksiyon derecesinin sıfıncı ve birinci kabul edildiği durumlar için sırasıyla 95,03 kJ/mol ve 101,92 kJ/mol'dur. Bu numunenin 60°C yaşlandırılmasında, aktivasyon enerjisinin 95,03 kJ/mol olarak kabul edildiği durumda F faktörü 56,13 ve 101,92 kJ/mol olarak kabul edildiği durumda ise F faktörü 103,861 olmaktadır. Yani 60°C test sıcaklığında yapılan 1 günlük yaşlandırma, aktivasyon enerjisinin 95,03

kJ/mol olduğu durumda 25°C’de yaklaşık 56 gün ömrü olan bir numune, 101,92 kJ/mol olduğu durumda ise yaklaşık 104 gün ömrü olan bir numune demektir. Numunenin ömrünü 56 gün kabul ederek değerlendirme yapmak daha emniyetli olacaktır.

Tablo 3.4. Numune İçin Hesaplanan F Değerleri

Numune	E, kJ/mol	Sıcaklık, °C	F
Numune	95,03	60	56,13
		70	152,54
		80	391,75

F değerleri 60,70 ve 80 °C sıcaklıklar için Tablo 3.4’te sunulmuştur.

Numunelerin 60°C, 70°C ve 80°C sıcaklıklara karşılık gelen F faktörleri hesaplanmıştır. F değerlerinin hesaplanmasından sonra elde bulunan % stabilizör miktarı-zaman verileri kullanılarak, stabilizör miktarının emniyet sınırlarını aşan kritik değer olan %0,2 değerine ulaştığı t_1 süreleri bulunmuştur. Stabilizör değeri AOP 48 Edition 2 standardına göre %0,2 değeri kritik olarak belirtilmektedir. Stabilizör değerinin bu değer altına düşmesi numunenin depolanmasında sıkıntı olacağını göstermektedir. Stabilizör miktarının %0,2’ye ulaştığı sürelerin bulunmasında stabilizör miktarı-zaman eğrilerinin değişimi, doğrusal bir fonksiyon olarak kabul edilmiş, bu fonksiyonun denklemi bulunmuş ve denklemde stabilizör miktarının %0,2 alınması ile t_1 süreleri bulunmuştur. Numuneler için çalışılan her sıcaklıkta elde edilen denklemler ve stabilizör miktarının %0,2 alınması ile hesaplanan t_1 süreleri Tablo 3.5’te gösterilmektedir. Hesaplanan t_1 süreleri F değerleri ile çarpılarak numunelerin 25°C’deki depolanma ömrü yani t_2 süreleri yıl bazında elde edilmiştir.

Tablo 3.5. Numune İçin Hesaplanan t2 Değerleri

Numune	Sıcaklık, °C	Doğrusal Denklem	t ₁ süreleri, gün	25°C'deki depolama ömrü (t ₂), yıl
Numune	60	$t_1 = (\% \text{ Stabilizör}-0,77)/(-0,0025)$	228	35,06
	70	$t_1 = (\% \text{ Stabilizör}-0,761)/(-0,0051)$	110	45,97
	80	$t_1 = (\% \text{ Stabilizör}-0,7489)/(-0,0174)$	31,55	33,86

Numune için hesaplanan t2 değerleri tablo 3.5'te sunulmuştur.

3.9. HFC ile Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Numune aktivasyon enerjisi, farklı sıcaklıklarda (60°C, 70°C ve 80°C) elde edilen sabitlenmiş ısı akış değerleri kullanılarak bulunmuştur.

Tablo 3.6. HFC Cihazında Elde Edilen Sabit Isı Akış Değerleri

Barut Cinsi	Sıcaklık, °C	Numune İsmi	Sabitlenmiş Isı Akış Değeri, µW/g	Standart Sapma
Numune	60	1	1,11	0,064
		2	1,02	
	70	1	3,25	0,057
		2	3,17	
	80	1	12,7	0,35
		2	12,2	

HFC cihazında elde edilen sabit ısı akış değerleri Tablo 3.6'da sunulmuştur.

Sabitlenmiş ısı akış değeri farklı sıcaklık değerleri için HFC’de elde edildikten sonra aktivasyon enerjisinin hesaplanması için aşağıda verilen (3.6) Eşitlik kullanılır. P_0 değeri cihazdan elde edilmiştir (NATO/STANAG 4582, 2004).

$$\ln(P_0) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (3.6)$$

Formülde;

P_0 = Sabitlenmiş Isı Akış Değeri, $\mu\text{W/g}$

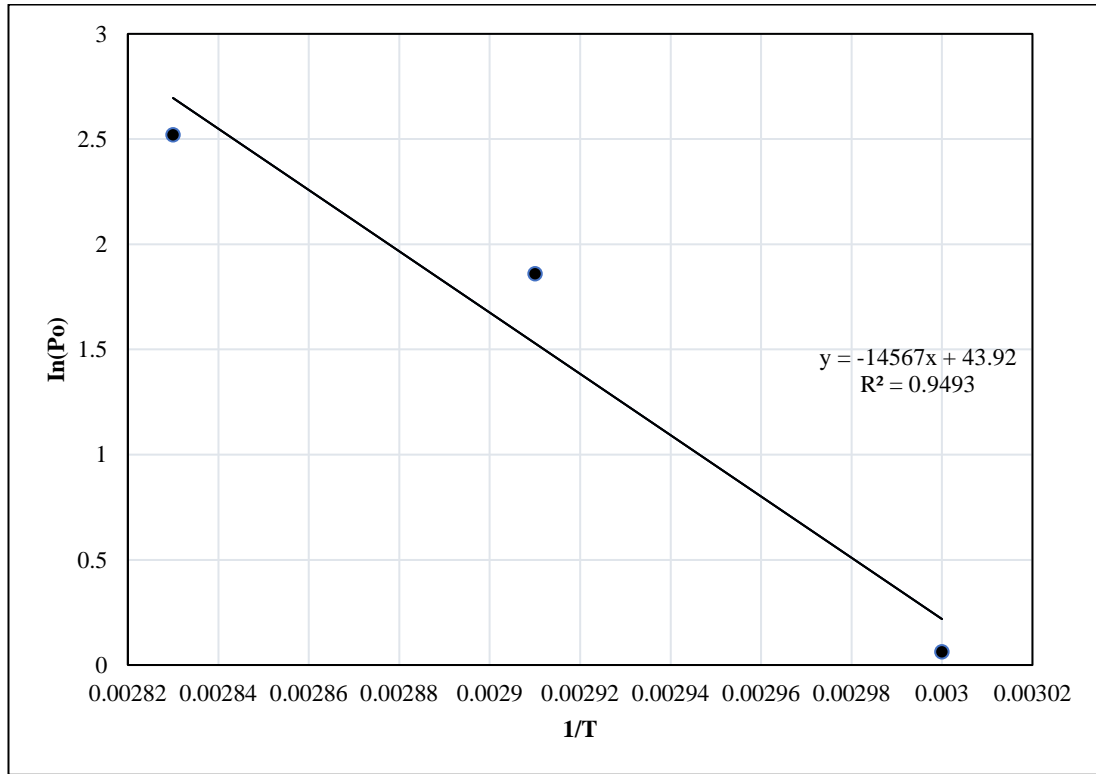
E = Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol

A = Frekans Faktörü (Çarpışma Sayısı)

R = Gaz Sabiti, $8,314 \text{ kJ/molK}$

T = Sıcaklık, K

(3.6) Eşitlikten yola çıkarak, $(1/T)$ 'ye karşı $\ln(P_0)$ çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $(-E/R)$ ve buradan da aktivasyon enerjisi elde edilmiştir. Doğru denkleminin eğimi (-14567) değeri olup bu değer (R) ile çarpılmasıyla aktivasyon enerjisi $121,11 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.7. HFC Verilerinden Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

3.10. HFC Analizi ile Depolama Ömrü ve Yaşlanma Faktörü Belirlenmesi

Aktivasyon enerjileri kullanılarak numunelerin yaşlanma faktörü ve 25°C'deki depolama ömürleri eşitlik (3.4) yardımıyla hesaplandı.

Tablo 3.7. Numune için 60°C, 70°C ve 80 °C'de Hesaplanan F Değerleri.

Numune Çeşidi	E, kJ/mol	Sıcaklık, °C	F
Numune	121,11	60	169,51
		70	606,15
		80	2016,7

F değerleri 60,70 ve 80 °C sıcaklıklar için Tablo 3.7'de sunulmuştur.

Tablo 3.8. HPLC ve HFC ile Elde Edilen Aktivasyon Enerjilerinin Karşılaştırılması

Numune	HFC (E, kJ/mol)	HPLC (E, kJ/mol)
Numune	121,11	95,03

HPLC ve HFC ile elde edilen aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması Tablo 3.8'de sunulmuştur.

Tablo 3.9. Numune için Hesaplanan t_1 Süreleri ve Depolama Ömrü (t_2).

Numune	Sıcaklık, °C	Doğrusal Denklem	t_1 süreleri, gün	25°C'deki depolama ömrü (t_2), yıl
Numune	60	$t_1 = (\% \text{ Stabilizör} - 0,8) / (-0,0025)$	240	111,46
	70	$t_1 = (\% \text{ Stabilizör} - 0,761) / (-0,0051)$	110	182,68
	80	$t_1 = (\% \text{ Stabilizör} - 0,7489) / (-0,0174)$	31,55	174,29

Numune için hesaplanan t_1 süreleri ve HFC ile 25°C'deki depolama ömürleri (t_2) tablo 3.9'da sunulmuştur.

Yapılan testler sonucunda görüldüğü gibi HPLC cihazı ile bulunan aktivasyon enerjisinin HFC cihazı ile bulunan aktivasyon enerjisinden küçük olduğu görülmektedir. Ömür hesaplamalarında düşük olan aktivasyon enerjisi kullanılmıştır.

Bu çalışmada ilk olarak barut numunelerinin aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen aktivasyon enerjilerinden yaşlanma faktörü ve 25 °C'deki depolama ömürleri hesaplanmıştır. Literatürde daha önce yayınlanmış olan tek bazlı yakıtların güvenli raf ömrü belirlenmesi yapılmıştır.

Bizim çalışmamızda çift bazlı numune kullanılırken diğer çalışmalarda tek bazlı numune ile çalışmıştır. Yapılan çalışmalarda stabilizör olarak DPA ve EC olan numuneler ile çalışılmış, depolanma süresi ölçülmüş ve 60, 70 ve 80 °C'de yapay yaşlandırma öncesi ile sonrası stabilizör yüzdesi belirlenerek aktivasyon enerjisi bulunmuştur. Bizim çalışmamızda 25 °C'de numunenin ömrü hesaplanırken diğer çalışmalarda farklı bir sıcaklıkta numunenin ömrü hesaplanmıştır (Andrade, Jony, 2007). Bu çalışmayı diğer çalışmalardan ayıran en önemli özellik, çalışmada kullanılan HPLC ve HFC cihazları ile aktivasyon enerjilerinin hesaplanarak numunelerin ömürlerinin kıyaslanmasıdır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlardan numune ömürleri belirlenmiştir. Stabilizör tayini testleri sonucunda elde edilen etkin stabilizör yüzdeleri, numunelerin yapısında bulunan nitro içerikli bileşenlerin kararlı durumda bulunmasını sağlayacak miktardadır. Etkin stabilizör miktarının limit değeri olan %0,2'nin üzerinde bulunması numunenin kararlı durumda olmasını göstermektedir. Stabilizör tayini test sonuçları AOP 48 Edition 2'ye göre 25°C'deki numunelerin depolama ömrü, en düşük 34 yıl olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca HFC cihazında yapılan Aktivasyon Enerjisi ile "F" değerleri hesaplanmış, stabilizör miktarları ile birlikte ömür hesaplamasında kullanılmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda 25°C'de depolama ömrü, numune için en düşük 111 yıl olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak testi yapılan numune 25°C'de depo koşullarında on yıl kararlı olarak depolanabileceği bu çalışmanın sonucunda görülmektedir.

Bu tez çalışması numunelerin ömürlerinin belirlenmesi ile numunelerin kullanılıp kullanılmayacağı kararının verilmesinde önemli bir kriter olmaktadır. Stabilizör ve kararlılık testlerinin paralel şekilde yapılmasındaki amaç testlerin birbirini desteklemesi ile daha doğru sonuca ulaşmak olmuştur. Çalışmalardan elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi iki farklı cihazda yapılan testlerin birbirini desteklediği görülmüştür. Yani bir cihaz ile çalışmak elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde güvenilirliği azaltmaktadır.

Yeni üretilmiş olan numuneler için maksimum 10 yıl ömür verilmektedir. Bu ömür sonunda numunelerin kararlı olup olmadığı önem arz etmektedir. Numunelerin kullanılıp kullanılmayacağı numunelerin kararlılıklarıyla ilgilidir. Bu yüzden yapılan kararlılık testleri milli ekonomiye büyük katkı sağlayacağı ve gelecekte farklı numuneler ile çalışmaların yapılmasının ülke ekonomisi için önemli olacağı düşünülmektedir.

Ayrıca, mühimmatların optimum ömürlerinin kullanımını sağlayabilecek gerek depolama sürecinde gerekse sevk esnasında stabil iklimlendirme şartlarının sağlanması önerilir.

KAYNAKLAR

A. Bailey, S.G. Murray. (1989). Explosives, Propellants and Pyrotechnics
Brassey's, London, Ashgate Publishing, Ltd.

A. Bergens, R. Danielsson. (1995). Talanta Book, Elsevier Publishing, 42, pp. 171-18

Andrade, Jony & Iha, Koshun & Rocco, José & Pinheiro, Glaci & Moreira, Enézio &
Suárez-Iha, Maria. (2007). Safe shelf life of single-base propellants. Química Nova
Publishing. 31. 569-573.

A.B. Bofors, (1960). Nobelkrut Analytical Methods for Powders and Explosives
Bofors, Björkborn, Nobelkrut Publishing.

A.K. Kulkarni, M. Kumar, K.K. Kuo. (1982). Review of solid-propellant ignition
studies. AIAA Journal. 20, pp. 243-244

A.L. De Jong, A. Verweij. (1988). Propellants, Explos. Pyrotech. IJDR International
Journal of Development Research. 13, pp. 152-156

A.M. Ball. (1961). Explosive Series, Solid Propellants, Part I Department of the
Army, Durham, Engineering Design Handbook. U.S.

Dovich N. (2001). Analyst Journal, 126, pp. 480-484

AOP-48 Ed.2. (2008). Explosives, nitrocellulose based propellants: Stability test
procedures and requirements using stabilizer depletion. Brussels: North Atlantic
Treaty Organization - Military Agency for Standardization.

Authored by S Safe, O Hutzinger, JFS Crocker, SC Digout. (1977). Identification of
toxic impurities in commercial Diphenylamine, Bulletin of Environmental Contamination
and Toxicology, Volume 17, Issue 2, pp 204–207

B. Baschung, D. Grune. (2000). The closed vessel, still an essential experimental device for interior ballistics in the future? European Forum on Ballistics of Projectiles, Saint-Louis, France, pp. 105-115

B. Vogelsanger, B. Ossola, E. Bronnimann. (1996). The diffusion of deterrents into propellants observed by FTIR microspectroscopy – quantification of the diffusion process *Propell. Explos. Pyrot. Journal* 21, pp. 330-336

B. Vogelsanger, B. Ossola, U. Schädeli, D. Antenen, K. Ryf. (2001). Ballistic shelf life of propellants for medium and small caliber ammunition: influence of deterrent diffusion and nitrocellulose degradation *Proceedings of the Nineteenth International Symposium of Ballistics*, p. paper IB04

Bianca Figueirôa de Souza Defanti, Letivan Gonçalves de Mendonça-Filho, Jakler Nichele. (2020). Effect of ageing on the combustion of single base propellants, *Combustion and Flame Journal*, Volume 221, Pages 212-218,

Buchanan, BJ (Ed.), (2006). *Gunpowder, explosives and the state: a technological history*. Ashgate Publishing, Ltd.

Curtis, N.J. (1987). "Determination of Derivatives of Diphenylamine in Australian Gun Propellants by HighPerformance Liquid Chromatography", *Propellants,Explosives, Pyrotechnics Journal*, 12, p. 158-163.

C.L. Bauer, P.R. Deacon, R.N. Garman, A.M. Emsley, J.R. Jones. (2005). Low temperature non-isothermal aging of nitrocellulose *Propell. Explos. Pyrot Journal*, 30, pp. 231-236

D. Perret, S. Marchese, A. Gentili, R. Curini, A. Terracciano, E. Bafile, F. Romolo. (2008). *Chromatography Book*

D. Trache, A.F. Tarchoun. (2019). Analytical methods for stability assessment of nitrate esters-based propellants *Crit. Rev. Anal. Chem. Journal*, 49, pp. 415-438

D. Trache, A.F. Tarchoun. (2018). Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: a state-of-art review *J. Mater. Sci. Journal* 53, pp. 100-123

D.E. Carlucci, S.S. Jacobson. (2014). *Ballistics: Theory and Design of Guns and Ammunition Book* (2nd ed.), CRC Press, Boca Raton, U.S.

Drzyzga, Oliver. (2003). "Diphenylamine and derivatives in the environment: A review". *Chemosphere Journal*. 53 (8): 809–818.

Du, Y. Q., Zheng, J., & Yu, G. B. (2021). Storage life prediction under pre-strained thermally-accelerated aging of HTPB coating using the change of crosslinking density. *Defence Technology Journal*, 17(4), 1387-1394.

Edgard O'N. Espinoza, John I. Thornton. (1994). Characterization of smokeless gunpowder by means of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives, *Analytica American Journal of Chemistry*, Volume 288, Issues 1–2, 57-69.

Engineering Design Handbook. (1961). Explosive Series, Solid Propellants, Part I Department of the Army, Durham, U.S.

F.C. Peixoto, A.A.M. Furtado-Filho, G.M. Platt, J.L.S.P. Oliveira. (2005). Modeling of closed vessel experiments and ballistic parameters estimation *J. Energy Mater. Journal*. 23, pp. 59-73

Fu, B., Labuza, T. P. (1997). Shelf life testing: procedures and prediction methods for frozen foods, Editors by Erickson, M. C., Hung, Y.C., *Quality in Frozen Food*, International Thomson Publishing, Florence, 376-422.

G. Gupta, L. Jawale, Mehilal, B. Bhattacharya. (2015). Various methods for the determination of the burning rates of solid propellants. *Central European Journal of Energetic Materials*. 12, pp. 593-620

G. Scherperel, G.E. Reid, R.Waddell Smith. (2009) Anal. Bioanal. Chem. American Chemical Society. 394, pp. 2019-2028

G.B. Manelis, G.M. Nazin, Y.I. Rubtsov, V.A. Strunin. (2003). Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellants. Journal of Propulsion and Power. New York

H. A.Gezer. (2016) Barut Tane Geometrisinin Silah İç Balistiğine Etkisinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi

H. Yaman, V. Çelik, E. Değirmenci. (2014). Experimental investigation of the factors affecting the burning rate of solid rocket propellants Fuel, Fuel Journal. 115, pp. 794-803

Yükseköğretim Kurumu (2021). Prof. Dr. Ulvi Reha Fidancı. Kromatografi. Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi. <http://ulvireha.fidanci.org/kromatografi/> İndirilme Tarihi: 30.03.2021

Yükseköğretim Kurumu (2021). Ankara Üniversitesi Açık Ders Malzemeleri. <https://acikders.ankara.edu.tr/> İndirilme Tarihi:31.03.2021

Ian Marison, Max Linder, Benedikt Schenker. (1997). High-sensitive heat-flow calorimetry. Twelfth Ulm-Freiberg Conference, Freiberg, Germany, 19–21

J. Kimura. (1988). Kinetic mechanism on thermal degradation of a nitrate ester. Propellants, Explosives, Pyrotechnics Book Volume 13, Issue 1 p. 8-12

J.A. Mathis, B.R. McCord. (2003). Gradient reversed-phase liquid chromatographic-electrospray ionization mass spectrometric method for the comparison of smokeless powders. Journal of Chromatography A. 988, pp. 107-116

J.H. Turnbull. (1987). The chemical thermodynamics of gun propellants L.W. Longdon (Ed.). Textbook of Ballistics and Gunnery, Her Majesty Stationary Office, London, pp. 3-38

J.P. Agrawal. (2010). High Energy Materials: propellants, Explosives and Pyrotechnics Book, Weinheim

K. Katoh, S. Ito, S. Kawaguchi, E. Higashi, K. Nakano, Y. Ogata, Y. Wada. (2010). Effect of heating rate on the thermal behavior of nitrocellulose J. Therm. Anal. Calorim. Nanoenergetic Materials Book 100, pp. 75-76

L. Druet, M. Asselin. (1988). A review of stability test methods for gun and mortar propellants, I: the chemistry of propellant ageing. Journal of Energetic Materials. 6, pp. 27-43

L. Druet, M. Asselin. (1988). A review of stability test methods for gun and mortar propellants, II: stability testing and surveillance. Journal of Energetic Materials., 6, pp. 215-254

L. Jelisavac, M. Filipovic. (2002). Chromatographia Book, 55, pp. 239-241

L. Jelisavac, M. Filipovic. (2002). Journal of the Serbian Chemical Society, 67, pp. 103-109

L. Luo, B. Jin, Y. Xiao, Q. Zhang, Z. Chai, Q. Huang, S. Chu, R. Peng. (2019). Study on the isothermal decomposition kinetics and mechanism of nitrocellulose. Polymer Testing Book, 75, pp. 337-343

L.G. MendonçaFilho, R.L.B. Rodrigues, R. Rosato, E.B.F. Galante, J. Nichele. (2019). Combined evaluation of nitrocellulose-based propellants: toxicity, performance, and erosivity. Journal of Energetic Materials. 37, pp. 293-308

L.S. Lussier, H. Gagnon, M.A. Bohn. (2000). Explosives and Pyrotechnics Book. 25, pp. 117-125

López-López, M., Bravo, J. C., García-Ruiz, C., & Torre, M. (2013). Diphenylamine and derivatives as predictors of gunpowder age by means of HPLC and statistical models. Talanta Book, 103, 214-220

M. Heil, K. Wimmer, M.A. Bohn. (2017). Characterization of gun propellants by long-term mass loss measurements. *Explosives and Pyrotechnics Book*. 42, pp. 1-7

M. Rajić, M. Sućeska. (2000). Influence of ageing on nitrocellulose thermal properties and hazard potential figures-of-merit. *High Temperatures-High Pressures Book*. 32, pp. 171-178

M.K. Boukkadid, M.H. Lefebvre, L. Jeuniau, A. Dejeaifve. (2019). Burning rate of artificially aged solid double-base gun propellants. *Journal of Energetic Materials*. 38, pp. 1-19

N. Eisenreich, T.S. Fischer, G. Langer, S. Kelzenberg, V. Weiser. (2002). Burn rate models for gun propellants. *Explosives and Pyrotechnics Book*. 27, pp. 142-149

Namir, H., Hadžić, R., & Malešević, I. (2019). Analysis of thin-layer chromatography for qualitative analysis of gunpowder in planning munitions thinking. *International Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 5 (1), 4-12.

North Atlantic Treaty Organization – Allied Ordnance Publication. NATO/AOP-48 (Edition 2): (2008). Explosives, nitrocellulose based propellants - stability test procedures and requirements using stabilizer depletion,

North Atlantic Treaty Organization NATO/STANAG 4115 Definition and determination of ballistic properties of gun propellants (2nd ed.), 1997

North Atlantic Treaty Organization. NATO/STANAG 4582 (Edition 1). Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry, 2004.

Pankaj E. Hande, Asit Baran Samui. (2021). Determination of Diphenyl Amine (DPA) Stabilizer in Propellants, *Propellant, Explosives, Pyrotechnics Book*. Volume 46, Issue 11 p. 1638-1644

R.A. Fifer. (1984). Chemistry of nitrate ester and nitramine propellants K.K. Kuo (Ed.), Solid Propellant Combustion Fundamentals Book. New York, pp. 177-237

R.L. Barboza Rodrigues, M. Castier, F.C. Peixoto. (2006). Closed vessel experiment modelling and ballistic parameter estimation of gun propellants for lifetime prediction. Latin American applied research journal. 36, pp. 229-233

Reardon, MacCrehan, Rowe. (2000). Comparing the Additive Composition of Smokeless Gunpowder and Its Handgun-fired Residues. J Forensic Sci Journal. 45(6), pp.1232-8

S. Matečić Mušanić ve M. Sućeska. (2009). Artificial ageing of double base rocket propellant Effect on dynamic mechanical properties. Central European Journal of Energetic Materials. 10(2), pp.225-244

S.A. Oehrl. (1998). Propellants, Explosives, Pyrotechnics Book. 23, pp. 56-60

S.M. Mušanić, M. Sućeska, R. Čuljak. (2013). The applicability of chromatographic methods in the investigation of ageing process in double base rocket propellants. Central European Journal of Energetic Materials. 10, pp. 245-262

Shekhar H. (2011). Prediction and comparison of shelf life of solid rocket propellants using Arrhenius and Berthelot equations. Propellants, Explosives, Pyrotechnics Book. 36:356-9

Trache, D., & Khimeche, K. (2013). Study on the influence of ageing on thermal decomposition of double-base propellants and prediction of their in-use time. Fire and Materials Book, 37(4), pp.328-336

TS 11814, (2010), Patlayıcılar-Nitroselüloz Esaslı Sevk Barutları- Kararlılaştırıcı Kaybına Dayalı Kararlılık Deney İşlemleri ve Kuralları.

W.P.C. de Klerk. (2015). Assessment of stability of propellants and safe lifetimes Propellants, Explosives, Pyrotechnics Book., 40, pp. 388-393

W.P.C. de Klerk, M.N. Boers. (2003). Sample geometry as critical factor for stability research Thermochemica Acta Journal, 401, pp. 43-52

Wilson, J.A. (1999). Optimize The Service Life Evaluation Of Gun Propellants. in: Proceedings Of The Workshop On The Microcalorimetry Of Energetic Materials. pp A1-A8

Xu Wang, Chenxi Pei, Feiyang Xu, Xingliang Wu, Huabo Li, Nian Yang, Dabin Liu, Sen Xu. (2021). Experimental and simulative thermal stability study of HTPE solid propellants in different scales, Case Studies in Thermal Engineering. Volume 28

Y. Tong, Z. Wu, C. Yang, J. Yu, X. Zhang, S. Yang, X. Deng, Y. Xu, Y. Wen Yan Tong, Zhuping Wu, Chengdui Yang, Jianyuan Yu, Xinrong Zhang, Shijie Yang, Xinyuan Deng, Yucai Xu and Yuxiu Wen. (2001). Determination of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives in smokeless gunpowder using a tandem MS method. Analyst Journal. 126, pp 480-484

Savaş, Z. (2014). Fındık ve bal esaslı yeni ürünün raf ömrünün geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Samsun.

Z.K. Leciejewski, Z. Surma. (2011). Effect of application of various ignition conditions in closed-Vessel tests on burning rate calculation of a fine-grained propellant. Combustion Explosion and Shock Waves Journal. 47, pp. 209-216

ÖZGEÇMİŞ

Adı –Soyadı : Kadir TÜRKSEVER
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Atatürk Lisesi
Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi
Yüksek Lisans : Kırıkkale Üniversitesi

Çalıştığı Kurum, Yıl ve Unvan : MIGYEM Müdürlüğü