





**BOR POTASYUM NİTRAT (BKNO<sub>3</sub>) PİROTEKNİĞİNİN  
HIZLANDIRILMIŞ YAŞLANDIRMA ÇALIŞMASI İLE  
ÖMRÜNÜN BELİRLENMESİ**

**LIFETIME PREDICTION OF BORON POTASSIUM  
NITRATE (BKNO<sub>3</sub>) PYROTECHNIC BY ACCELERATED  
AGING METHOD**

**AYFER ALTUN**

**PROF. DR ZÜMRİYE AKSU**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2021



# ÖZET

## **BOR POTASYUM NİTRAT (BKNO<sub>3</sub>) PİROTEKNİĞİNİN HIZLANDIRILMIŞ YAŞLANDIRMA ÇALIŞMASI İLE ÖMRÜNÜN BELİRLENMESİ**

**Ayfer ALTUN**

**Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zümriye AKSU**

**Eylül 2021, 84 sayfa**

Bor, potasyum nitrat ve bağlayıcı bileşenlerinden oluşan bor potasyum nitrat (BPN) pirotekniği askeri alanlarda pim çekici, roket motor ateşleyicisi, gaz jeneratörü gibi piroteknik sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. BPN pirotekniğinin uzun yıllar depolanması sonucu malzeme yapısında yer alan borun potasyum nitratla tepkimeye girerek bozunmasına bağlı olarak performans çıktılarında düşüş gözlenebilmektedir. Dolayısıyla bu malzemenin performansını kaybetmeyeceği hizmet ömrünün önceden belirlenmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında BPN pirotekniğinin ömrünün belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, öncelikle bağlayıcı varlığının ve bor/potasyum nitrat karışım oranının değiştiği farklı BPN piroteknikleri üretilmiş ve piroteknik içeriğinin pirotekniğin performansı (kalorifik değer) ve bozunma (yaşlanma) kinetiği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Tüm BPN piroteknikleri için elde edilen performans çıktıları karşılaştırıldığında, BPN içeriğinde bağlayıcı olup olmamasının BPN pirotekniğinin performansı üzerinde etkisinin olmadığı,

yakıtça (borca) zengin BPN karışımlarının performanslarının ise yakıt (bor) oranı daha düşük olan BPN karışımlarından biraz daha yüksek olduğu saptanmıştır. Ayrıca tüm BPN piroteknikleri için DSC/DTA analiziyle ASTM E698-11 Standardı (Flynn/Wall/Ozawa Yöntemi) kullanılarak birinci dereceden olduğu kabul edilen bozunma (yaşlanma) kinetiği hız denklemleri sıcaklığa bağlı olarak çıkartılmış ve 25 °C'ta 10 yıl depolanmaları sonucu gerçekleşecek bozunma oranları hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, bağlayıcı olup olmaması ve bor/potasyum karışım oranından bağımsız olarak, tüm BPN pirotekniklerinin 25 °C'ta 10 yıl depolanması sonucu bozunma oranlarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu göstermiştir.

Tez çalışmasının sonraki aşamasında ise, askeri sistemlerde kullanılmakta olan BPN 1 pirotekniği için hızlandırılmış yaşlandırma çalışması yapılarak, performans göstergesi olarak kalorifik değerindeki değişim incelenmiş ve pirotekniğin ömrü belirlenmiştir. Bu amaçla yaşlandırılmamış BPN 1 pirotekniği için elde edilen, sıcaklığa bağlı bozunma reaksiyonu hız denklemleri kullanılarak, ortalama 25 °C'ta 10, 20 ve 30 yıllık depolanma sürelerindeki bozunma oranlarına hızlandırılmış yaşlandırma sıcaklığı olarak seçilen 50 °C'ta sırasıyla 8, 16 ve 24 günde ulaşılacağı hesaplanmıştır. Belirlenen koşullarda gerçekleştirilen hızlandırılmış yaşlandırma çalışmaları sonucunda, yaşlandırılmış BPN 1 numunelerinin kalorifik değerlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmüş ve pirotekniğin sızdırmaz koşullarda (nem ve oksijen etkisi olmadan) 25 °C'ta en az 30 yıl depolama ömrünün olduğu saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** BPN Pirotekniği, Bor Potasyum Nitrat, Bağlayıcı, Bozunma Kinetiği, Hızlandırılmış Yaşlandırma, Ömür Belirleme

# **ABSTRACT**

## **LIFETIME PREDICTION OF BORON POTASSIUM NITRATE (BKNO<sub>3</sub>) PYROTECHNIC BY ACCELERATED AGING METHOD**

**Ayfer ALTUN**

**Master of Science, Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU**

**September 2021, 84 pages**

Boron Potassium Nitrate (BPN) pyrotechnic, composed of boron, potassium nitrate and binder, is widely used in military applications as retractable actuators, rocket motor igniters and gas generators. After years of storage, boron and potassium nitrate in the composition can react, and composition can degrade resulting in performance loss. As a result, it is essential that the service life in which the performance of the composition will not decrease should be determined.

In this thesis study, determination of the service life of BPN pyrotechnic is aimed. In this context, firstly different BPN compositions with and without binder, and different boron/potassium nitrate ratios were prepared. Effect of the composition formulation on the pyrotechnic performance (calorific output) and aging kinetic is studied. As the performance result of the compositions compared, it is seen that the existence of binder in the composition has no effect on BPN performance. Moreover fuel (boron) rich BPN compositions showed higher performance than the compositions with relatively lower

boron ratio. Furthermore, by using DSC/DTA analysis and ASTM E698-11 Standard (Flynn/Wall/Ozawa Method), decomposition (aging) kinetics which assumed as first order of the all BPN pyrotechnics were determined with respect to temperature, and decomposition ratio of the compositions were calculated and compared for 25 °C – 10 years storage condition. Results showed that the decomposition ratios of the all the BPN pyrotechnics were negligible regardless of the existence of binder and boron/potassium nitrate ratio of the formulation.

In the next stage of the thesis, accelerated aging study was performed on the BPN 1 composition which is used in military systems and change in the calorific output was investigated as a performance indicator; and service life was determined. For this purpose, unaged BPN 1 composition's kinetic equation was determined with respect to temperature. With this equation, it is determined that to achieve the decomposition ratios at 25 °C for 10, 20 and 30 years; accelerated aging at 50 °C for 8, 16 and 24 days were required. After the aging studies at these conditions, it was seen that there is negligible change in the calorific outputs of the composition and it is concluded that within hermetic conditions (with no oxygen and moisture effect) BPN 1 has a service life of minimum 30 years at 25 °C.

**Keywords:** BPN Pyrotechnic, Boron Potassium Nitrate, Binder, Decomposition Kinetics, Accelerated Aging, Lifetime Prediction



## TEŞEKKÜR

Öğrencilik ve yüksek lisans dönemimde engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, tez çalışmam boyunca öğretici ve yol gösterici olan değerli hocam Prof. Dr. Zümriye Aksu'ya verdiği emeklerden dolayı sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Savunma Sanayii Araştırma ve Geliştirme Enstitüsü (TÜBİTAK SAGE)'ne sağlamış olduğu finansal destek ve imkânlardan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübesiyle yol gösterici olan, tez çalışmamın yönlenmesine ve tamamlanmasına katkı sağlayan, desteğini her daim hissettiğim, TÜBİTAK SAGE Piroteknik Sistemler Birimi Amiri Volkan Kalender'e,

Tez çalışmam boyunca araştırmalarım ve deneylerimi yapmama yardımcı olan, desteğini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşım Sümeyye Gürses başta olmak üzere desteklerini her zaman hissettiğim birim arkadaşlarıma,

Test ve analizlerin yapılmasında yardımcı olan ve laboratuvar olanaklarını esirgemeyen Kimyasal Kalite Kontrol ekibine ve Pil Teknolojileri grubuna,

Son olarak hayatım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim ve her koşulda yanımda olan canım aileme,

Teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	ix
ŞEKİLLER .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Enerjik Malzemeler .....	3
2.2. Piroteknikler ve Kullanım Alanları .....	4
2.2.1. BPN Pirotekniğinin Özellikleri ve Kullanım Alanları .....	8
2.3. Piroteknik Malzemelerin Ömürleri.....	15
2.4. Pirotekniklerin Yaşlanma (Bozunma) Mekanizmasının ve Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi.....	15
2.4.1. ASTM E698-11 Standardı ( Flynn/Wall/Ozawa Yöntemi) ile Pirotekniğin Bozunma Kinetik Parametrelerinin Bulunması .....	18
2.4.2. ASTM E2890-12 Standardı (Kissinger Yöntemi) ile Pirotekniğin Bozunma Kinetik Parametrelerinin Bulunması .....	21
2.5. Pirotekniklerin Hızlandırılmış Yaşlandırma Çalışması ile Ömürlerinin Belirlenmesi.....	22
2.6. Piroteknikler için Literatürde Verilen Yaşlandırma Çalışmaları.....	23
2.6.1. BPN Pirotekniği için Literatürde Verilen Yaşlandırma ve Ömür Belirleme Çalışmaları .....	25

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	29
3.1. Deneylede Kullanılan Bor Potasyum Nitrat (BPN) Pirotekniklerinin Hazırlanması.....	29
3.1.1. BPN Pirotekniklerinin Bileşenlerinin Özellikleri .....	30
3.1.2. BPN Pirotekniklerinin Üretim Yöntemleri .....	32
3.2. BPN Pirotekniklerinin Kalorifik Değerlerinin Ölçülmesi.....	34
3.3. BPN Pirotekniklerinin Termal Analizi.....	35
3.4. BPN 1 Pirotekniğiyle Hızlandırılmış Yaşlandırma Çalışmaları .....	35
4. DENEYSEL SONUÇLAR .....	38
4.1. Farklı İçeriklerde Hazırlanmış Yaşlandırılmamış BPN Pirotekniklerinin Performans Çıktılarının Karşılaştırılması.....	38
4.2. Farklı İçeriklerde Hazırlanmış Yaşlandırılmamış BPN Pirotekniklerinin Bozunma Reaksiyonu Kinetiklerinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerin Bulunması.....	40
4.2.1. BPN 1 Pirotekniğinin Bozunma Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Bulunması.....	40
4.2.2. BPN 2 Pirotekniğinin Bozunma Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Bulunması.....	43
4.2.3. BPN 3 Pirotekniğinin Bozunma Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Bulunması.....	45
4.2.4. BPN 4 Pirotekniğinin Bozunma Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Bulunması.....	48
4.2.5. BPN 1, BPN 2, BPN 3 ve BPN 4 Pirotekniklerinin Bozunma Reaksiyonu Kinetiklerinin ve Kinetik Sabitlerinin Karşılaştırılması .....	50
4.3. BPN 1 Pirotekniğinin Hızlandırılmış Yaşlandırma ile Ömrünün Belirlenmesi	51
5. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI .....	55
KAYNAKLAR .....	58
EKLER.....	60

EK 1 – ASTM E 698-11 Standardı Düzeltme Faktörü Tablosu .....	60
EK 2 – Yaşlandırılmamış BPN Piroteknikleri için Elde Edilen Kalorifik Değerler .....	61
EK 3 – BPN 1 Pirotekniği için Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen Termal Analiz (DTA) Sonuçları.....	65
EK 4 – BPN 2 Pirotekniği için Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen Termal Analiz (DSC) Sonuçları .....	69
EK 5 – BPN 3 Pirotekniği için Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen Termal Analiz (DSC) Sonuçları .....	73
EK 6 – BPN 4 Pirotekniği için Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen Termal Analiz (DSC) Sonuçları .....	77
EK 7– Hızlandırılmış Yaşlandırma Test Düzeninde Zamana Bağlı Sıcaklık-Nem Değişimi .....	81
EK 8 – Hızlandırılmış Yaşlandırma Çalışması Sonrası BPN 1 Pirotekniği için Elde Edilen Kalorifik Değerler.....	82

## ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Piroteknik ve Patlayıcı için Enerji Çıktılarının Karşılaştırılması [1] .....	4
Çizelge 2.2. Piroteknik Kompozisyonlar [4] .....	6
Çizelge 2.3 BPN Pirotekniklerinin Üretiminde Kullanılan Bileşenlerin Özellikleri [13] ..	10
Çizelge 2.4. MIL-P-46994B Standardına Göre Üretilen BPN Pirotekniklerinin Balistik Özellikleri [13].....	11
Çizelge 2.5 Yaşlandırılmamış SR 524 Kinetik Parametreleri [29].....	24
Çizelge 2.6. Yaşlandırılmış SR 524 Kinetik Parametreleri [29].....	24
Çizelge 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan BPN Pirotekniklerinin İçerikleri.....	29
Çizelge 3.2. Bor Metal Tozunun Özellikleri.....	30
Çizelge 3.3. Potasyum Nitratın Özellikleri.....	31
Çizelge 3.4. Vitonun Özellikleri .....	31
Çizelge 4.1. Farklı İçeriklerde Hazırlanan BPN Pirotekniklerinin Kalorifik Değerlerinin Karşılaştırılması .....	40
Çizelge 4.2. BPN 1 için DSC Analiz Sonuçları.....	41
Çizelge 4.3. Aktivasyon Enerjisi İterasyon Sonuçları .....	42
Çizelge 4.4. BPN 2 için DSC Analiz Sonuçları.....	43
Çizelge 4.5. Aktivasyon Enerjisi İterasyon Sonuçları .....	44
Çizelge 4.6. BPN 3 için DSC Analiz Sonuçları.....	46
Çizelge 4.7. Aktivasyon Enerjisi İterasyon Sonuçları .....	47
Çizelge 4.8. BPN 4 için DSC Analiz Sonuçları.....	48
Çizelge 4.9. Aktivasyon Enerjisi İterasyon Sonuçları .....	49
Çizelge 4.10. Farklı İçeriklerde Hazırlanmış ve Yaşlandırılmamış BPN Pirotekniklerinin Bozunma Reaksiyonu Kinetiklerinin Karşılaştırılması .....	51
Çizelge 4.11. BPN 1 Piroteknikliği için Farklı Sıcaklıklarda Aynı Bozunma Oranının Elde Edilebileceği Hızlandırılmış Yaşlandırma Test Sürelerinin Karşılaştırılması.....	52
Çizelge 4.12. BPN 1 Piroteknikliği Numunelerinin Hızlandırılmış Yaşlandırma Sonrası Elde Edilen Kalorifik Değerlerinin Yaşlandırılmamış BPN 1 ile Karşılaştırılması.....	54

## ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Piroteknik Bileşenleri.....	5
Şekil 2.2. Piroteknik Sistemler [7] .....	8
Şekil 2.3. Gaz Jeneratörü Ateşlenme Görüntüsü.....	9
Şekil 2.4. BPN Pirotekniği Bileşenleri.....	9
Şekil 2.5. Farklı Bor-Potasyum Nitrat Karışım Oranına Sahip Pirotekniklerin TGA-DSC Analiz Sonuçları [18] .....	14
Şekil 3.1 İletken Kap.....	32
Şekil 3.2. Turbula Karıştırıcı.....	33
Şekil 3.3. Atmosfer Kontrollü Saklama Kabini .....	34
Şekil 3.4. Hızlandırılmış Yaşlandırma Yapılacak BPN 1 Numunesi.....	36
Şekil 3.5. Hızlandırılmış Yaşlandırma Test Düzeneği (Sol Görsel-Fırın Dış Görüntüsü, Sağ Görsel-Fırın İç Görüntüsü).....	36
Şekil 4.1. Bor ile Potasyum Nitrat Arasındaki Reaksiyonun Parçacık Şematik Gösterimi .....	39
Şekil 4.2. BPN 1 için $\log\beta$ 'nin 1/T ile Değişimi .....	41
Şekil 4.3. BPN 2 için $\log\beta$ 'nin 1/T ile Değişimi .....	44
Şekil 4.4. BPN 3 için $\log\beta$ 'nin 1/T ile Değişimi .....	46
Şekil 4.5. BPN 4 için $\log\beta$ 'nin 1/T ile Değişimi .....	49
Şekil 4.6. Hızlandırılmış Yaşlandırma Sonrası BPN 1 Pirotekniği Numunelerinin Görselleri.....	53
Şekil EK 3-a. BPN 1 Pirotekniği için 3 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DTA Sonuçları.....	65
Şekil EK 3-b. BPN 1 Pirotekniği için 5 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DTA Sonuçları.....	66
Şekil EK 3-c. BPN 1 Pirotekniği için 7 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DTA Sonuçları.....	67
Şekil EK 3-d. BPN 1 Pirotekniği için 10 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DTA Sonuçları.....	68
Şekil EK 4-a. BPN 2 Pirotekniği için 3 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları.....	69

Şekil EK 4-b. BPN 2 Piroteknîği için 5 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	70
Şekil EK 4-c. BPN 2 Piroteknîği için 7 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	71
Şekil EK 4-d. BPN 2 Piroteknîği için 10 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	72
Şekil EK 5-a. BPN 3 Piroteknîği için 3 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	73
Şekil EK 5-b. BPN 3 Piroteknîği için 5 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	74
Şekil EK 5-c. BPN 3 Piroteknîği için 7 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	75
Şekil EK 5-d. BPN 3 Piroteknîği için 10 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	76
Şekil EK 6-a. BPN 4 Piroteknîği için 3 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	77
Şekil EK 6-b. BPN 4 Piroteknîği için 5 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	78
Şekil EK 6-c. BPN 4 Piroteknîği için 7 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	79
Şekil EK 6-d. BPN 4 Piroteknîği için 10 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC	
Sonuçları .....	80
Şekil EK-7. Hızlandırılmış Yaşlandırma Test Düzeneginde Zamana Bağlı Elde Edilen	
Sıcaklık-Nem Değerleri .....	81

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

A	Arrhenius Sabiti
Al	Alüminyum
B	Bor
BKNO <sub>3</sub>	Bor Potasyum Nitrat
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bor Oksit
E	Aktivasyon Enerjisi
HBO <sub>2</sub>	Metaborik Asit
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Borik Asit
HNO <sub>3</sub>	Nitrik Asit
H <sub>2</sub> O	Su
K	Potasyum
KBO <sub>2</sub>	Potasyummetaborat
KNO <sub>3</sub>	Potasyum Nitrat
KClO <sub>3</sub>	Potasyum Perklorat
K <sub>2</sub> O	Potasyum Oksit
Mg	Magnezyum
n	Reaksiyon Derecesi
N <sub>2</sub>	Azot
NO	Azot Oksit
NO <sub>2</sub>	Azot Dioksit
O <sub>2</sub>	Oksijen
R	Gaz Sabiti (8,3145 J/mol.K)
Ti	Titanyum



T <sub>m</sub>	Tepe Sıcaklığı
Zr	Zirkonyum
B	Tarama Hızı (K/dk)

### **Kısaltmalar**

AKTS	ing. Advanced Kinetics and Technology Solutions
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu (American Society for Testing and Materials)
BPN	Bor Potasyum Nitrat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry)
DTA	Diferansiyel Termal Analiz (Differential Thermal Analysis)
MIL	Askeri (Military)
MFK	ing. Model Free Kinetics
NSI	Nasa Standart Ateşleyici (Nasa Standard Initiator)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TGA	Termal Gravimetri Analizi (Thermal Gravimetric Analysis)
TNT	Trinitrotoluen
ZPP	Zirkonyum Potasyum Perklorat
XPS	X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi (X-ray Crystallography)



# 1. GİRİŞ

Piroteknikler; patlayıcılar ve roket yakıtlarıyla birlikte enerji malzemelerin üç temel sınıfını oluşturmaktadır. Piroteknikler istenildiğinde ısı, ışık, ses, duman, gaz gibi etkilerden birini ya da birkaçını üretebilmektedir. Piroteknik bileşenler enerjilerini içeriğindeki yakıt ve oksitleyicinin yanma reaksiyonu sonucu elde etmektedirler. Enerji içeriği olarak patlayıcılarla kıyaslanabilirler, ancak enerji açığa çıkarma hızları çok daha düşüktür [1].

Piroteknik bileşenler savunma sanayiinde mühimmatlarda kullanılan pim çekici, gaz jeneratörü, roket motor ateşleyicisi, perde geçişli ateşleyici, güvenli kurma mekanizmaları, piroteknik cıvata, kablo kesici, pim itici gibi piroteknik sistemlerin enerji ihtiyaçlarını/çıktılarını sağlamaktadırlar. Piroteknik sistemler tek kullanımlık sistemlerdir ve performanslarının kullanılmadan önce kontrol edilmesi mümkün değildir. Piroteknik sistemlerdeki başarısızlık tüm mühimmat sisteminin başarısız olmasına neden olabilmektedir. Bu yüzden kullanılan pirotekniklerin ömürleri boyunca istenilen performans gereksinimlerini yüksek güvenilirlik (>%99) ve kesinlik seviyesinde (%95) karşılamaları gerekmektedir.

Piroteknik bileşenlerin ömrü istenilen performans çıktısı (kalorifik değer, tutuşma enerjisi, yanma hızı gibi)'na bağlı olarak değişmektedir. Bu çıktının değeri belirlenen değeri karşılayamadığı durumda piroteknik malzemenin kullanım ömrü sona ermektedir. Pirotekniklerin sıcaklığa bağlı bozunma (yaşlanma) kinetikleri DSC, DTA gibi termal analiz yöntemlerini kullanan ASTM E698-11 Standardı (Flynn/Wall/Ozawa Yöntemi) yardımıyla matematiksel olarak tanımlanabilmektedir [2]. Bu kinetik ifadeler ve hızlandırılmış yaşlandırma yöntemi birlikte kullanılarak piroteknik bileşenlerin depolama ömrünün daha kısa sürelerde belirlenmesi mümkün olmaktadır.

Bor potasyum nitrat (BPN) pirotekniği, bor, potasyum nitrat ve çoğu zaman da bağlayıcı bileşenden oluşan ve askeri alanda en çok kullanılan piroteknik bileşenlerden biridir. BPN pirotekniğinin bozunma (yaşlanma) karakteristiği formülasyonuna ve içeriğinde kullanılan bileşenlere göre değişebilmektedir [3].

Tez çalışmasında, TÜBİTAK SAGE’de geliştirilen BPN pirotekniğinin ömrünün belirlenmesi ve pirotekniğin içeriğindeki bazı değişikliklerin (bağlayıcı varlığı ve yakıt (bor)/oksitleyici (potasyum nitrat) karışım oranı) pirotekniğin performansı ve ömrü üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Böylece, BPN kullanılarak geliştirilen ve geliştirilecek olan piroteknik sistemlerin istenilen performans çıktısına bağlı olarak ne kadar süre kullanılabilceği belirlenerek ülkemiz savunma sanayi araştırma ve geliştirme faaliyetlerine katkı sağlanması hedeflenmiştir.

Çalışmaların ilk kısmında, bağlayıcı varlığının ve bor/potasyum nitrat karışım oranının değiştiği farklı BPN piroteknikleri üretilerek, pirotekniklerin kalorifik değerleri ölçülmüş ve içerikteki farklılıkların performans üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Daha sonra, üretilen BPN pirotekniklerine termal analizler yapılarak, ASTM E698-11 Standardı (Flynn/Wall/Ozawa Yöntemi) yardımıyla birinci dereceden kabul edilen bozunma (yaşlanma) reaksiyonu kinetik parametreleri saptanmış ve her biri için sıcaklığa bağlı bozunma reaksiyonu hız denklemleri çıkarılmıştır. Pirotekniklerin bozunma reaksiyonu kinetikleri incelenerek pirotekniğin içeriğindeki değişikliklerin ömrü üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Tez çalışmasının daha sonraki aşamasında ise, TÜBİTAK SAGE’de piroteknik sistemlerde kullanılan BPN Pirotekniği (BPN 1), depolama sürecinde maruz kalacağı sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklıkta şartlandırılarak bozunma (yaşlanma) süreci hızlandırılmış ve hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında performansındaki değişim incelenerek gerçek depolama koşullarındaki ömrü belirlenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Enerjik Malzemeler

Enerjik malzemeler piroteknikler, patlayıcılar ve katı yakıtlar olmak üzere üç temel sınıftan oluşmaktadır. Enerjik malzemeler, ısı ve önemli miktarda gaz açığa çıkaracak şekilde ortak kimyasal bozunma karakteristiğine sahip malzemelerdir. Enerjilerini kendi yapılarındaki yakıt ve oksitleyici arasında oluşan bir veya daha fazla kimyasal reaksiyonun sonucunda elde ederler. Yapılarındaki oksitleyici sayesinde reaksiyon için havada bulunan oksijene ihtiyaç duymazlar. Buna karşın yapılarındaki fazla yakıtın atmosferik yanması enerjik sistemlerin fonksiyonel özellikleri için önemlidir [1].

Patlayıcılar (explosives), enerjilerini mümkün olduğunca hızlı açığa çıkarmak ve çevreye şok vermek için tasarlanmakta ve kimyasal reaksiyon sonucu üretilen sıcak gazın genişmesi ile gerekli tahribat etkisini oluşturmaktadırlar. Bu proses detonasyon olarak adlandırılmaktadır. Detonasyon hızı süpersoniktir ve askeri patlayıcılar için bu hız tipik olarak 6000-9000 m/s civarındadır [1].

Katı yakıtlar (propellants), sıcak gaz üretmektedirler. Reaksiyon hızları ve bunun sonucu olarak enerjilerini açığa çıkarma hızları patlayıcılara göre oldukça düşüktür ve genişleme enerjileri kontrollü bir itme gücü olarak kullanılabilir. İlgili proses yanma olarak adlandırılmaktadır. Yanma reaksiyonu ısı, bitişik katmanların sıcaklığını reaksiyonun yayılması için gerekli ısıyı açığa çıkaracak şekilde bozunmalarını sağlayacak seviyede arttırmaktadır. Yanma hızı, katı yakıtın ateşlenme sıcaklığı, reaksiyon ısı, termal iletkenliği gibi özelliklerine bağlıdır [1].

Piroteknikler (pyrotechnics), çok daha çeşitli etkiler sağlamak için ihtiyaç duyulan enerjik malzemelerdir. İstenildiğinde ısı, ışık, ses, duman, gaz gibi etkilerden birini ya da birkaçını üretebilmektedirler [1]. Piroteknik; Yunanca *pyr* (ateş) ve *tchne* (sanat) kelimelerinden oluşmakta ve “ateş sanatı” anlamına gelmektedir [4]. Piroteknik kompozisyonlar yanma prosesi için tasarlanan karışımlardır, detonasyon için tasarlanmamışlardır. Piroteknik kompozisyonlar genellikle yakıt ve oksitleyiciden oluşmaktadır. Piroteknikler enerji içeriği olarak patlayıcılarla kıyaslanabilirler ancak enerji açığa çıkarma hızları çok daha düşüktür. Çizelge 2.1’de piroteknik bir bileşen

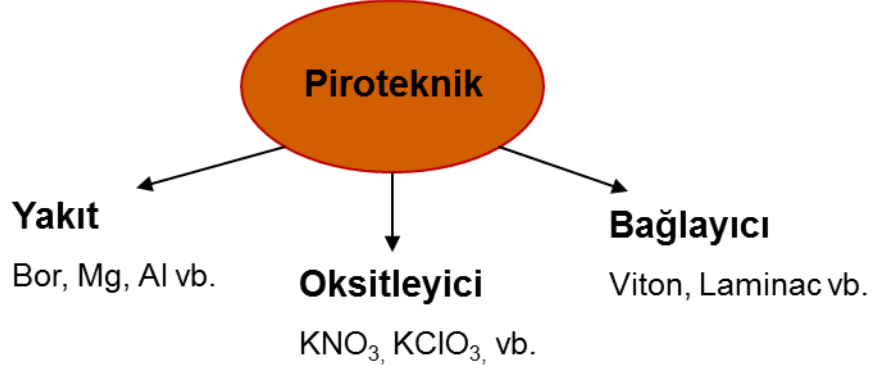
(%48 magnezyum, %48 sodyum nitrat, %4 organik bağlayıcı) ile patlayıcı olan TNT'nin enerji çıktıları karşılaştırılmıştır. Piroteknik bileşenin enerji içeriği daha fazla olsa da enerjiyi açığa çıkarma hızının  $10^6$  kat daha düşük olduğu görülmektedir. Detonasyon hızı mikrosaniyeler seviyesindeyken piroteknikler için enerjilerini açığa çıkarma hızı en fazla milisaniyeler seviyesinde yanma şeklindedir [1].

Çizelge 2.1. Piroteknik ve Patlayıcı için Enerji Çıktılarının Karşılaştırılması [1]

Özellik	Piroteknik	Patlayıcı
Reaksiyon Hızı, m/s	$2,3 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^3$
Enerji İçeriği, J/kg	$8,6 \times 10^3$	$4,8 \times 10^3$
Yoğunluk, kg/m <sup>3</sup>	2,4	1,64
Güç, W	$3,7 \times 10^3$	$4,3 \times 10^9$

## 2.2. Piroteknikler ve Kullanım Alanları

Piroteknikler Şekil 2.1'de görüldüğü gibi yakıt, oksitleyici ve çoğu zaman da bağlayıcı bileşenlerden oluşmaktadırlar. Zirkonyum (Zr), titanyum (Ti), bor (B) ve alüminyum (Al) gibi reaktif metaller toz halde iken aşırı patlayıcı yapıları nedeniyle piroteknik kompozisyonlarda yakıt olarak kullanılmaktadırlar. Oksijence zengin ortamlarda bu metaller hızlı yanma tepkimeleri gerçekleştirerek, termal olarak daha kararlı metal oksitlere dönüşürler. Potasyum perklorat, demir oksit ve potasyum nitrat gibi uygun oksitleyiciler, sürekli bir oksijen kaynağı altında ayrışma sırasında daha fazla enerji açığa çıkararak pirotekniklerin yanma verimliliğini artırabilirler. Sonuç olarak, oksitleyici karıştırmak, katı toz formunda metal yakıtların enerji salınımını iyileştirmenin etkili bir yolu olarak önerilmektedir [5].



Şekil 2.1. Piroteknik Bileşenleri

Piroteknik malzemeler ve ateşleyiciler; roketler, füzeler, topçu sistemleri, uçak koltuğu fırlatma sistemleri, hava yastığı şişirme sistemleri ve havai fişekler gibi çok çeşitli yanma sistemlerinde kullanılmaktadırlar [6].

Piroteknikler tutuşma enerjileri, kalorifik çıktıları, yanma hızları gibi karakteristik özelliklerine bağlı olarak farklı amaçlar için farklı kompozisyonlarda kullanılmaktadırlar. Askeri alanda kullanılan bazı piroteknik kompozisyonların içerikleri Çizelge 2.2’de örneklendirilmiştir [4].

## Çizelge 2.2. Piroteknik Kompozisyonlar [4]

### **Kara Barut**

<u>Bileşen</u>	<u>Kütlece % oran</u>
Aktif Kömür	15,6
Sülfür (JAN-S-487 Standardı)	10,4
Potasyum Nitrat (MIL-P-156B Standardı)	74

### **Roket Ateşleyici Pelet, MIL-P-46994 B Standardı**

<u>Bileşen</u>	<u>Kütlece % oran</u>
Elementel Bor	23,7
Potasyum Nitrat	70,7
Laminac 4116	5,6

### **Fişek Ateşleyici ve Fırlatma Diski**

<u>Bileşen</u>	<u>Kütlece % oran</u>
Potasyum Perklorat (JAN-P-217 Standardı)	74
Amonyum Dikromat	10,5
Kırmızı Demir Oksit (JAN-N-244 Standardı)	5
Nitroselüloz (JAN-N-244 Standardı)	10,5

### **Ateşleyici Karışım, MIL-P-22264**

<u>Malzeme/Bileşen</u>	<u>Kütlece % oran</u>
Zirkonyum	65
Kırmızı Demir Oksit (JAN-I-706 Standardı)	25
Superfloss	10

Piroteknik bileşenler genellikle askeri amaçla kullanılırken, bunun yanı sıra sivil alanlarda da kullanılmaktadırlar. Enerji kaynağı olarak piroteknik bileşenlerin kullanılmasının sebepleri;

- yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları,
- uzun ve bakım gerektirmeyen depolama ömrüne sahip olmaları ve
- karmaşık olmayan üretim ekipmanları ile üretilebilmeleri



olarak gösterilmektedir [1].

Piroteknikler istenildiğinde ısı, ışık, ses, duman, gaz gibi etkilerden birini ya da birkaçını üretebilmektedirler. Pirotekniklerin sağladığı etkiler ve bu etkilere bağlı örnek kullanım alanları aşağıda verilmiştir [1, 4]:

1. **Isı:** Ateşleyiciler, ısıl piller, yangın başlatıcı, metalik malzemelerin kaynağı, kesme.
2. **Işık ve Infrared:** Aydınlatma ve işaret fişekleri, izleyici ve takip fişekleri, fotoflaş, yanıtıcı mühimmatlar, havai fişekler.
3. **Ses:** Uyarı sinyalleri, eğitim yardımları (gök gürültüsü flaş, silah ateşi simülatörü), sersemletici el bombaları.
4. **Gaz:** Araba hava yastıkları, açılır-kapanır vanalar, koltuk fırlatma sistemleri, kablo kesiciler, gaz jeneratörleri.
5. **Duman:** Sinyal ve perdeleme.
6. **Hareket:** Küçük roketler, ayırma şarjları, diğer piroteknik mekanizmalar.

Piroteknik bileşenler kullanıldıkları piroteknik sistemlerin enerji kaynaklarıdır. Piroteknik sistemler; askeri mühimmatlara, seyir füzelerine, uzay araçlarına, insanlı ve insansız hava araçlarına ait alt sistemlerde ateşlenme, basınç ve mekanik etki gereksinimlerini karşılayan yüksek güvenilirlikli çözümler sunmaktadır. Pim çekici, ateşleyici, gaz jeneratörü, piroteknik cıvata, kablo kesici gibi TÜBİTAK SAGE’de geliştirilen ve askeri standartlara uygun olarak doğrulanan bazı piroteknik sistemlere ait görseller Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Piroteknik Sistemler [7]

Piroteknik sistemlere ait genel özellikler aşağıda verilmiştir:

- Düşük ağırlık ve hacim,
- Düşük enerji ile aktivasyonun sağlanması,
- Yüksek güvenilirlik (Güvenilirlik>99, Kesinlik Seviyesi>95),
- Düşük aktivasyon süresi (<20 ms),
- Uzun raf ömrü ve bakım gerektirmeme (>10 yıl),
- Geniş çalışma sıcaklığı aralığı (-62 °C/+107 °C),
- Zorlu çevresel koşullara (yüksek seviyeli titreşim, şok, ivme, düşük basınç seviyeleri, yüksek nem vb.) dayanıklılık ve görev yapabilme.

### 2.2.1. BPN Piroteknikliğinin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Bor Potasyum Nitrat (BPN) piroteknikliği, zirkonyum potasyum perklorat ve titanyum hidrat potasyum perklorat ile birlikte en yaygın olarak kullanılan pirotekniklerden biridir. BPN piroteknikliği diğer pirotekniklere kıyasla daha yüksek enerji çıktısına sahip olması sebebiyle en çok kullanılan piroteknik bileşenlerdendir [8, 9]. BPN piroteknikliği gaz jeneratörü, roket motor ateşleyicisi, uzay mekiği yükseltici ayırma motoru gibi birçok piroteknik sistemde ve ayrıca askeri alanlar dışında otomotiv sektöründe hava yastıklarında gaz üretici olarak kullanılmaktadır [6, 9-11].

Enerjik bileşen olarak, tez çalışması kapsamında üretilmiş olan BPN piroteknikliğinin kullanıldığı gaz jeneratörüne ait ateşlenme görüntüsü Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Gaz Jeneratörü Ateşlenme Görüntüsü

BPN pirotekniği genel olarak bor, potasyum nitrat ve bağlayıcı karışımından oluşmaktadır. BPN pirotekniğinin bileşenlerine ait görseller Şekil 2.4’te verilmiştir. Karışım oranı (yakıt/oksitleyici/bağlayıcı) kütlece yaklaşık 24/70/6 olmakla birlikte kullanılacağı sistemin performans gereksinimlerine bağlı olarak değişim gösterebilmektedir [3, 12]. Yakıt ve oksitleyici değişmemekle birlikte, bağlayıcı olarak viton haricinde laminac, metil etil keton peroksit gibi farklı polimerler de kullanılmaktadır [3, 8].



Bor



Potasyum Nitrat

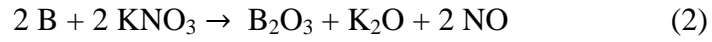
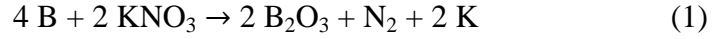


Bağlayıcı (Viton)

Şekil 2.4. BPN Pirotekniği Bileşenleri

BPN pirotekniğinde bor (yakıt) ve potasyum nitrat (oksitleyici) birbiriyle reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon sonucu ısı ve bazı reaksiyon ürünleri açığa çıkmaktadır.

Yanma sonucu gerçekleşen reaksiyonlar çok net bilinmemekle birlikte, literatürde verilen reaksiyon denklemleri aşağıda gösterilmiştir [10].



Reaksiyon 1'e göre tepkiyenler stokiyometrik oranda tepkimeye katıldıklarında BPN pirotekniği kompozisyonu kütlece %17,6 oranında bor içermektedir. Reaksiyon 2'ye göre tepkiyenler eşmolar olarak tepkimeye katıldıklarında ise BPN pirotekniğinin kompozisyonu kütlece %9,7 oranında bor içermektedir. Ancak kalorifik değer en yüksek ( 1769 cal/g (7401 kJ/kg)) olarak ölçüldüğü BPN pirotekniğinin kompozisyonunda ise kütlece %20 oranında bor bulunduğu saptanmıştır [10].

Askeri alanda kullanılan BPN piroteknikleri için tanımlayıcı belge olarak MIL-P-46994B standardı kullanılmaktadır. Standart; BPN pirotekniği üretiminde kullanılan bileşenlerin özelliklerini, karışım oranlarını ve BPN pirotekniğinin karakteristik özelliklerini vermektedir [13]. Standartta tanımlanan BPN pirotekniği bileşenlerine ait özellikler ve bileşen karışım oranları Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 BPN Pirotekniğinin Üretiminde Kullanılan Bileşenlerin Özellikleri [13]

Bileşen	İlgili Standart	Kütlece Karışım Oranı, %	Özellikler
Bor Metal Tozu	MIL-B-51092	23,7 ± 2,0	%90-92 saflıkta, en fazla 1,5 µm tane boyunda
Potasyum Nitrat	MIL-P-156	70,7 ± 2,0	En fazla 15 µm tane boyunda
Bağlayıcı	MIL-R-7575, MIL-P-81351	5,6 ± 0,5	Laminac 4116 veya 4110, Metil Etil Keton Peroksit ve Kobalt Naftanat karışımı

MIL-P-46994B standardında verilen ve Çizelge 2.3'te özetlenen özelliklere uygun olarak üretilen BPN pirotekniğinin sahip olması gereken balistik özellikler Çizelge

2.4'te verilmiştir. BPN pirotekniğinin performans çıktılarının karşılanabilmesi için kalorifik enerjisinin en az 1500 cal/g (6276 kJ/kg) olması gerekmektedir [13].

Çizelge 2.4. MIL-P-46994B Standardına Göre Üretilen BPN Pirotekniğinin Balistik Özellikleri [13]

Özellik	Sağlanan Değer
Nem İçeriği, %	En fazla 0,75
Kalorifik Enerji, cal/g	En az 1500
Yanma Hızı, mm/s	31,7-44,5

- **BPN Pirotekniğinin Termal Özellikleri**

Pirotekniklerin termal davranışlarının, kararlılıklarının ve bileşen uyumluluklarının bilinmesi güvenlik ve raf ömrü değerlendirmeleri için önemlidir. Bu önemli parametrelerin araştırılması için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termal Gravimetri Analizi (TGA) gibi yöntemler kullanılmaktadır [14].

DSC analizi kontrollü bir sıcaklık programına maruz bırakılan numuneye giren ya da çıkan ısı akışının sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir termal analiz yöntemidir. Yöntemde sabit bir tarama hızı (heating rate) ( $\beta=dT/dt$ ; K/dk)'nda numune ısıtılarak elde edilen endotermik ve/veya ekzotermik piklerden yararlanılarak, malzemenin camsı geçiş sıcaklığı, erime, kristalleşme, özgül ısı kapasitesi, oksidasyon davranışı ve termal kararlılık gibi özellikleri değerlendirilmekte ve BPN pirotekniğinin bozunması gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlar incelenmektedir. DSC analizi polimerler, patlayıcılar, kimyasallar, yapıştırıcılar gibi pek çok malzeme çeşidi için test verisi sağlayabilmektedir [15].

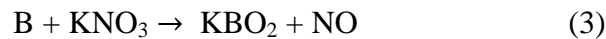
Diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi test edilen numune ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkının zamana veya sıcaklığa bağlı olarak ölçüldüğü bir termal analiz yöntemidir. Yöntemde tarama hızı programlanabilmektedir. DTA analizi ile numunenin camısı geçiş sıcaklığı ve reaksiyon sıcaklığı gibi özellikleri saptanabilmektedir [16].

DSC veya DTA gibi termal analiz grafiklerinde, BPN pirotekniğinin bozunması gibi ekzotermik tepkimeler için gözlenen yukarı yönlü en büyük pike ait tepe noktası, tepe sıcaklığı ( $T_m$ ; K/°C) olarak tanımlanmakta ve tarama hızının değişmesiyle tepe sıcaklığı da değişmektedir. Bozunma tepkimesinin aktivasyon enerjisi bu değişime bağlı olarak fonksiyonel olarak tanımlanabilmektedir.

Termal Gravimetri Analizi (TGA) ise sıcaklığı programlanan bir numunenin kütlesindeki değişiminin sıcaklık veya zamana bağlı olarak ölçüldüğü bir analiz yöntemidir [17].

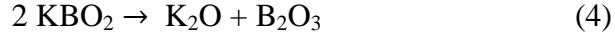
Literatürden alınan ve farklı karışım oranlarına sahip BPN pirotekniklerinin TG-DSC analizlerine ait veriler Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Şekil 2.5-(a) da bor ve potasyum nitrat kütlece karışım oranı 15/85; Şekil 2.5-(b) de bor ve potasyum nitrat kütlece karışım oranı 25/75 ve Şekil 2.5-(c) de bor ve potasyum nitrat kütlece karışım oranı ise 33/67'dir [18]. DSC analizi numunelerin bozunma reaksiyonlarının başlangıç sıcaklıklarını ve reaksiyonların tepe sıcaklıklarını ( $T_m$ ) vermektedir. Grafiklerde 500°C'in altında gözlenen endotermik pikler potasyum nitratın kristal yapısındaki değişimi (~134 °C) ve erime noktasını (~332 °C) göstermektedir [18, 19]. 500 °C'in altındaki kütle kaybı verileri 1#BPN ve 2#BPN için %9 civarındayken potasyum nitrat oranı daha düşük olan 3#BPN için % 5 civarındadır. 500 °C ve 650 °C arasındaki ekzotermik pik ve büyük kütle kaybı ise BPN'nin bozunma reaksiyonundan kaynaklanmaktadır [18].

Bu aşamadaki ana reaksiyon:

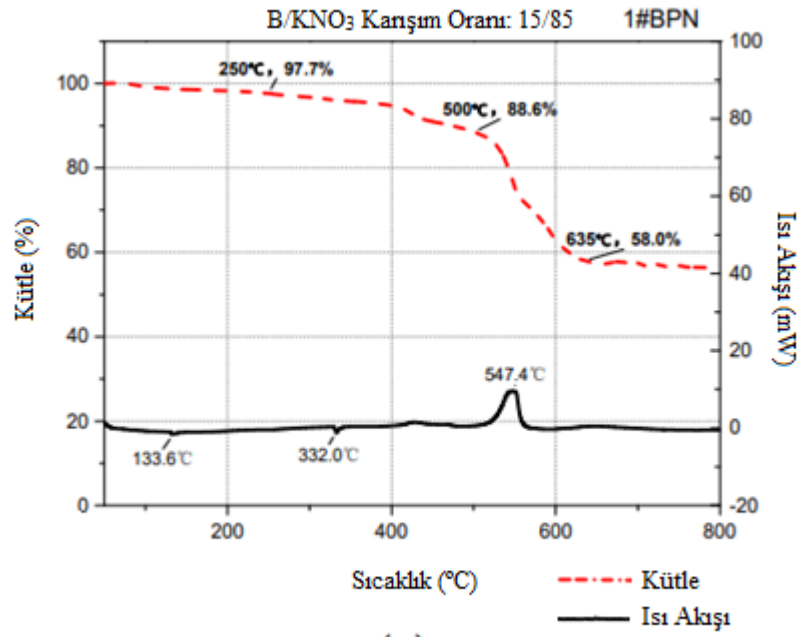
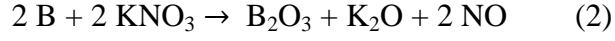


şeklindedir [18, 20].

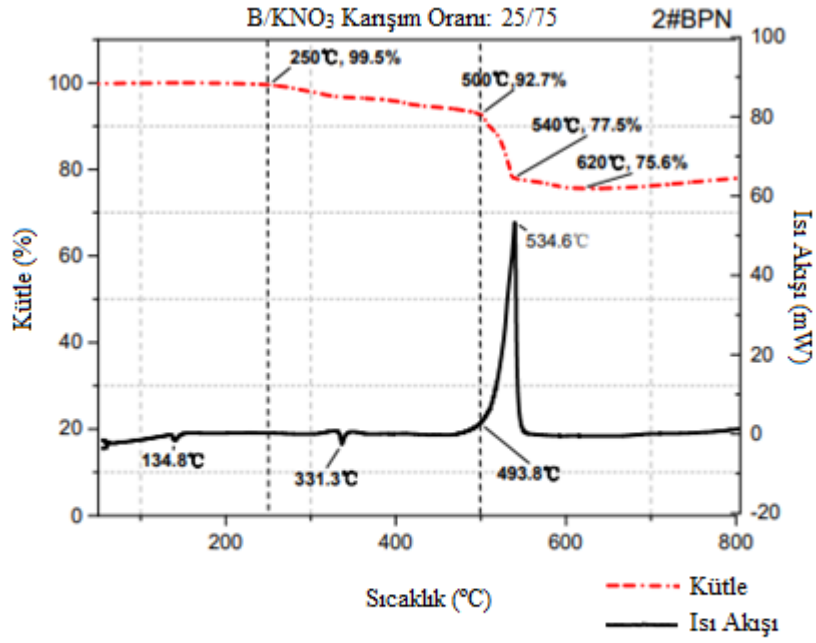
Şekil 2.5'te BPN pirotekniği 800 °C'a kadar analiz edilmiştir. 800°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda ise  $KBO_2$  için Eşitlik 4'te verilen bozunma reaksiyonu gerçekleşmektedir [20].



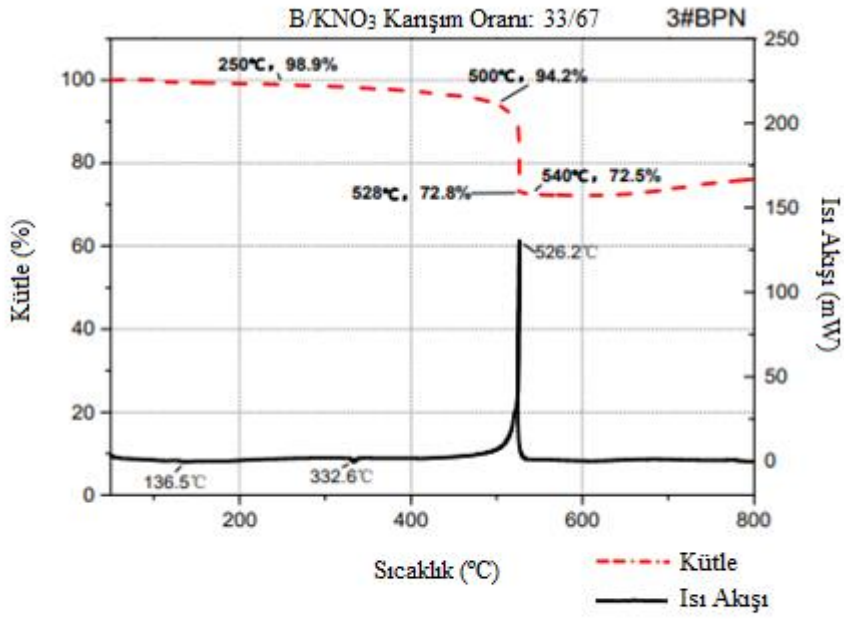
Bu durumda BPN pirotekniğinin toplam bozunma reaksiyonun Eşitlik 2 ile verilen reaksiyon olduğu görülmektedir [20].



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.5. Farklı Bor-Potasyum Nitrat Karışım Oranına Sahip Pirotekniklerin TGA-DSC Analiz Sonuçları [18]



Şekil 2.5'ten BPN pirotekniğinin içeriğindeki bor oranı arttıkça ekzotermik piklerin yükselme eğiliminde olduğu görülmüştür. Termal kararlılık anlamında ise en iyi sonucu daha düşük kütle kaybı gözlenen 25/75 karışım oranına sahip #2BPN pirotekniği vermiştir [18].

### 2.3. Piroteknik Malzemelerin Ömürleri

Piroteknik malzemelerin ömürleri hizmet ömrü, depolama ömrü ve işlevsel ömür olmak üzere üç başlık altında ele alınmaktadır [21].

- **Hizmet ömrü (service life):** genellikle piroteknik malzemelerin tehlikeli bir durum olmadan depolanabileceği, taşınabileceği ve kullanılabilceği zaman aralığı olarak tanımlanır. Hizmet ömrü depolama ömrü ve işlevsel ömrü içermektedir [21, 22].
- **Depolama ömrü (storage life, shelf life):** piroteknik malzemenin çevreye zarar vermeden güvenli bir şekilde depolanabileceği zaman aralığıdır. Raf ömrü olarak da tanımlanmaktadır. Kimyasal yaşlanma (bozunma) reaksiyonlarına bağlıdır [21, 22].
- **İşlevsel ömür (functional life):** piroteknik malzemenin güvenli bir şekilde kullanılabilceği ve işlevsel gereksinimlerin karşılandığı süredir. İşlevsel ömrü sınırlayan ana faktörler malzemenin enerji içeriği kaybı veya bağlayıcısının kimyasal yaşlanması (ilave çapraz bağlanma veya bağlayıcının bozulması) ve malzeme içindeki fiziksel süreçlerdir (difüzyon veya faz değişiklikleri gibi) [21, 22].

### 2.4. Pirotekniklerin Yaşlanma (Bozunma) Mekanizmasının ve Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi

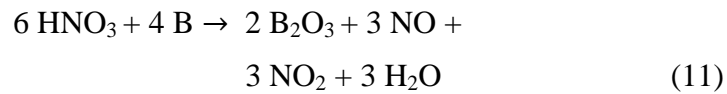
Piroteknikler uzun süre depolandıklarında yaşlanma denilen ve fiziksel ve kimyasal özelliklerinin zamanla bozulması anlamına gelen bir prosese maruz kalmaktadırlar. Yaşlanma (bozunma) prosesi oksitlenme, hidroliz, kimyasal veya yapısal deformasyon gibi faktörlere bağlı olarak pirotekniklerin performanslarında belirli bir değişime neden olmaktadır [5, 23]. Yaşlanma olayı ayrıca termodinamik ve kinetik yönlerden etkileri

açısından da ele alınabilir. Termodinamik yaşlanma, pirotekniğin bileşenleri arasındaki ön kimyasal reaksiyonlardan veya dış faktörlerden dolayı tepkiyenlerin enerji seviyelerindeki düşüşten kaynaklanan, bir patlamadaki reaksiyon ısısının azalması anlamına gelmektedir. Öte yandan kinetik yaşlanma, yan ürünler ve safsızlıklar nedeniyle, ürünlerin oluşumunda yanma hızının azalmasına ve aktivasyon enerjisinin artmasına neden olmaktadır. Bu durumda reaksiyonun sabit ısısına rağmen, piroteknik kompozisyonların sağladığı tepe basıncındaki düşüşe bağlı olarak piroteknik bileşenin performansı azalabilmektedir [8].

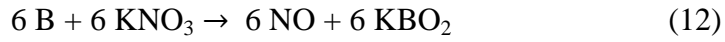
Genel olarak pirotekniğin yapısındaki yakıt ve oksitleyicinin birbiri ile tepkimeye girmesi sonucu bozunma gerçekleşmektedir. Bozunma reaksiyonları pirotekniğin bileşenlerine göre farklılık göstermektedir.

Piroteknik malzemelerin bozunması (yaşlanma) sıcaklık ve nem gibi çevresel faktörlerden etkilenmektedir. Nem; yapısındaki su moleküllerinin pirotekniğin yapısındaki yakıt ile tepkimeye girmesi sonucu pirotekniğin bozunmasına neden olmakta, sıcaklık ise reaksiyon hızına etki ederek bozunma reaksiyonunu hızlandırmaktadır.

Literatürde BPN pirotekniği için nem varlığında yaşlanma mekanizmasını inceleyen bir çalışma Berger ve ekibi [10] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada BPN pirotekniği için nem varlığında gerçekleşen bozunma (yaşlanma) reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Araştırmacılar yukarıda verilen reaksiyonların başlaması için ortamda ilk olarak sınırlı miktarda nem, oksijen ve azot dioksit (NO<sub>2</sub>) olması gerektiğinden söz etmişlerdir. Reaksiyonlar içerisinde 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı reaksiyonlar diğerklerine göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu azot dioksit, nem ve oksijen birikmesi nedeniyle reaksiyon durma noktasına gelmektedir. 10 ve 11 numaralı reaksiyonlar iki katı faz içerdikleri için çok yavaş gerçekleşmektedir. Ancak reaksiyon 5'in başlayabilmesi için ilk olarak reaksiyon 11'in başlaması ve azot dioksit oluşması gerekmektedir. Reaksiyon 6, ortamda oksijen kalmadığı için devam etmemekte, reaksiyon 9 yerine de reaksiyon 8 görülmektedir. Sonuç olarak belirli bir zaman sonra 5, 8, 10 ve 11 numaralı reaksiyonlar devam edecektir. Toplam reaksiyon Eşitlik 12 ile gösterilebilir [10].



Sonuç olarak verilen reaksiyonlardan bor ve potasyum nitratın ortam koşullarında birbirleriyle reaksiyona girdikleri görülmektedir [10].

Literatür çalışmaları özetlendiğinde, BPN pirotekniğinin bozunması sırasında bor ve potasyum nitrat arasındaki tepkimeler için reaksiyon stokiyometrisine ve reaksiyon ürünlerine bağlı olarak farklı görüşler olduğu ve bozunma reaksiyonlarının Eşitlik 1, Eşitlik 2 ve Eşitlik 12 ile verilebileceği söylenebilir.

Pirotekniklerin bozunması katı fazda gerçekleşen, heterojen, ekzotermik tepkimelerdir ve pirotekniklerin ömrü bu tepkimelerin hızına bağlı olarak değişmektedir. Katı fazlı bozunma tepkimeleri için sıcaklığa bağlı olarak tanımlanan ve yaygın olarak kullanılan bir model Eşitlik 13'te verilmiştir [24-26].

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \times k(T) \quad (13)$$

Eşitlikte;

$\alpha$  : Dönüşüm,

$\frac{d\alpha}{dt}$  : Dönüşümün (bozunmanın) zamana bağlı değişimini,

$f(\alpha)$  : Dönüşüm fonksiyonunu,

$k(T)$  : Sıcaklığa bağlı hız sabitini

ifade etmektedir.

Tepkime hızının sıcaklığa bağlı değişimini tanımlayan  $k(T)$  fonksiyonu için kullanılan en yaygın model ise Arrhenius eşitliğidir [24, 26]:

$$k(T) = A \times e^{-\frac{E}{RT}} \quad (14)$$

Bu eşitlikte;

$A$  : Arrhenius sabitini,

$E$  : Aktivasyon enerjisini (J/mol),

$R$  : Gaz sabitini (8,3145 J/mol.K),

$T$  : Sıcaklığı (K)

ifade etmektedir.

Reaksiyon kinetik parametrelerinin (aktivasyon enerjisi, Arrhenius sabiti) bulunması için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termal Gravimetri Analizi (TGA) gibi çeşitli termal yöntemlerin kullanıldığı standartlar ve bilgisayar programları mevcuttur.

Yaşlanma (Bozunma) reaksiyonları kinetik parametrelerinin bulunmasına yönelik kullanılan çeşitli yöntemler ve bu yöntemleri açıklayan standartlar mevcuttur. Kinetik parametrelerin bulunması için Flynn/Wall/Ozawa, Kissinger, TGA gibi ASTM standartlarıyla tanımlanan yöntemlerin yanı sıra, AKTS gibi bilgisayar programları da kullanılmaktadır.

#### **2.4.1. ASTM E698-11 Standardı ( Flynn/Wall/Ozawa Yöntemi) ile Pirotekniğin Bozunma Kinetik Parametrelerinin Bulunması**

ASTM E698-11 Standardı [2], DSC termal analizini ve Flynn/Wall/Ozawa yöntemini birlikte kullanarak, birinci dereceden bir yaşlanma (bozunma) reaksiyonuna ait kinetik sabitlerin hesaplanmasını anlatan bir test yöntemi standardıdır. Flynn/Wall/Ozawa yönteminin yaygın olarak kullanılması, temel olarak, reaksiyon mekanizması için sıklıkla yanlış olduğu ortaya çıkan modelleri önermeye gerek kalmadan, aktivasyon enerjisini verebilme kabiliyetinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon hızı ve dönüşüm

arasındaki ilişkiyi yanlış veren modeller, izotermal olmayan testlerde sıcaklık ve dönüşüm aynı anda değişeceği için, aktivasyon enerjisi için hesaplanan değer büyük ölçüde hatalı olmasına neden olmaktadır [24].

Piroteknik bozunma reaksiyon hızını tanımlayan Eşitlik 13, sabit tarama hızında ( $\beta = dT/dt$ ) aşağıdaki gibi yazılabilmektedir [24].

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \times f(\alpha) \times k(T) \quad (15)$$

Bu eşitliğin  $T=T_0$ 'da  $\alpha=0$  ve  $T=T$ 'de  $\alpha=\alpha$  sınır koşulları kullanılarak integrali alındığında Eşitlik 16 bulunur.

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta} \times \int_{T_0}^T k(T) \times d(T) \quad (16)$$

$k(T)$  yerine Eşitlik 14 yazıldığında Eşitlik 17 elde edilir.

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \times \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} \times d(T) \quad (17)$$

$T_0$  sıcaklığı reaksiyon hızının ölçülebilir hale geldiği sıcaklığın çok altındaysa, sıcaklık integralinin  $T_0$ 'daki limiti ihmal edilebilmektedir.

$x = -E/RT$  olarak tanımlandığında Eşitlik 17, Eşitlik 18'e dönüşür.

$$F(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \times \left\{ \frac{-e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \left( \frac{-e^x}{x} \right) dx \right\} \quad (18)$$

Eşitlik 18 yeniden düzenlenirse Eşitlik 19 bulunur.

$$F(\alpha) = \left( \frac{AE}{\beta R} \right) \times p(x) \quad (19)$$

$p(x)$  olarak tanımlanan fonksiyon Doyle tarafından  $-20 > x > -60$  aralığında Eşitlik 20 ile ifade edilebilmektedir.

$$\log p(x) \cong -2,315 + 0,451x \quad (20)$$

Eşitlik 18 ve 20 birleştirildiğinde Eşitlik 21 elde edilmektedir.

$$\log F(\alpha) \cong \log \frac{AE}{R} - \log \beta - 2,315 + 0,457 \left( \frac{E}{RT} \right) \quad (21)$$

Farklı tarama hızlarında termal analiz yapıldığında, her bir tarama hızında aynı dönüşüm kesrine karşılık gelen sıcaklık değerlerinden yararlanarak çizilen  $\log \beta$ 'ye karşılık  $1/T$  grafiğinden izodönüşümlü doğrular (isoconversional lines) elde edilir ve doğruların eğiminden Eşitlik 22 bulunur.

$$\text{Eğim} \left( \frac{d(\log \beta)}{d(1/T)} \right) \cong 0,457 E/R \quad (22)$$

Eşitlik 22 aktivasyon enerjisine göre düzenlendiğinde, Eşitlik 23 elde edilmektedir [24].

$$E \cong -2,19R [d(\log \beta)/d(1/T)] \quad (23)$$

ASTM E698-11 Standardında [2] verilen test yöntemine göre Arrhenius kinetik sabitlerinin hesaplanması için izlenecek adımlar aşağıda verilmiştir:

- Aynı ürüne ait piroteknik numunelere farklı tarama hızlarında DSC analizleri yapılır.
- Farklı tarama hızlarında yapılan her bir analiz sonucu elde edilen ekzotermik tepe sıcaklık değerleri kaydedilir.
- $\log \beta$ 'ya karşı  $1/T_m$  grafiğinin eğiminden yararlanarak aktivasyon enerjisi (E, J/mol) hesaplanır.
- $E/RT_m$  değeri hesaplanıp karşılık gelen Doyle yaklaşımı düzeltme faktörü (D) değeri bulunur ve yeni E değeri Eşitlik 24'ten hesaplanır. Bir önceki iterasyon ile eşit E değeri çıkana kadar iterasyon devam ettirilir. D düzeltme faktörüne ait tablo Ek 1'de verilmiştir.

$$E = (-2,303R/D) [d(\log \beta)/d(1/T_m)] \quad (24)$$

- Hesaplanan E değerinden yararlanarak Eşitlik 24'ten Arrhenius sabiti (A) bulunur.

$$A = \beta E e^{E/RT_m} / RT_m^2 \quad (25)$$

Eşitlikteki  $\beta$  değeri olarak tarama hızlarının orta değeri, T değeri olarak da bu tarama hızındaki tepe sıcaklığı alınır.

- Bozunma reaksiyonu hız sabiti (k) bulunan E ve A değerleri kullanılarak Eşitlik 14'ten hesaplanır.

- Bu durumda integral dönüşüm fonksiyonuna göre yazılan reaksiyon hız denklemini Eşitlik 26 ile tanımlanabilir.

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \times t \quad (26)$$

Eşitlikte;

$F(\alpha)$  : İntegral dönüşüm fonksiyonunu,

$k(T)$  : Sıcaklığa bağlı hız sabitini (1/dk),

$t$  : Zamanı (dk)

ifade etmektedir.

$F(\alpha)$  fonksiyonu reaksiyon derecesine göre değişmekle birlikte, birinci derece reaksiyonlar için  $F(\alpha)$  değeri matematiksel olarak  $-\ln(1-\alpha)$  şeklinde ifade edilmektedir. Bu durumda dönüşüm ( $\alpha$ ) değeri Eşitlik 27 ile hesaplanabilir [27].

$$\alpha = 1 - e^{-F(\alpha)} \quad (27)$$

#### **2.4.2. ASTM E2890-12 Standardı (Kissinger Yöntemi) ile Piroteknin Bozunma Kinetik Parametrelerinin Bulunması**

ASTM E2890-12 standardı [28], DSC termal analizi ve Kissinger yöntemini birlikte kullanarak piroteknin yaşlanma (bozunma) reaksiyonuna ait kinetik sabitlerin hesaplanmasını anlatan bir başka test yöntemi standardıdır. Standartta termal olarak karalı olmayan malzemeler için Kissinger yöntemi ile aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti hesaplanmaktadır.

Kissinger yönteminin DSC analizi için gereken deneysel koşulları Flynn/Wall/Ozawa yöntemi ile aynıdır. Standartta kinetik sabitlerin hesaplanması için izlenen adımlar genel hatlarıyla aşağıda verilmiştir:

- Aynı ürüne ait piroteknik numunelere farklı tarama hızlarında DSC analizleri yapılır ve ekzotermik tepe sıcaklık değerleri kaydedilir.

- $\ln[\beta/T_m^2]$  değerlerine karşı  $1/T_m$  grafiği çizilir. Grafikten elde edilen doğrunun denklemi  $mX + b$  olarak tanımlanır. Grafiğin eğiminden ( $m$ ) yararlanılarak, aktivasyon enerjisi Eşitlik 28'den hesaplanır.

$$E = -m \times R \quad (28)$$

R: Gaz sabiti (=8.314 J/mol.K),

- Arrhenius sabiti Eşitlik 29'dan hesaplanır.

$$\ln(A) = b + \ln(-m) \quad (29)$$

- Bozunma reaksiyonu hız sabiti ( $k$ ) bulunan E ve A değerleri kullanılarak Eşitlik 14'ten hesaplanır.

## 2.5. Pirotekniklerin Hızlandırılmış Yaşlandırma Çalışması ile Ömürlerinin Belirlenmesi

Pirotekniklerin yaşlanma (bozunma) davranışının araştırılması, pirotekniklerin tutuşma davranışı üzerinde zararlı bir etkiye sahip olabilecek farklı fiziksel ve kimyasal değişiklikleri belirlemek için önemlidir. Yaşlanma sürecinin neden olduğu değişiklikler, piroteknik bileşenin performansının düşmesine neden olabilmekte ve piroteknik istenen çıktıyı sağlamayabilmektedir. Bazı durumlarda ise piroteknik bileşen tutuşmayabilir [29]. Öte yandan, bazı değişiklikler ise bu bileşenlerin kazara tutuşmasına da neden olabilmektedir. Geçmişte pirotekniklerin kullanımı, taşınması ve depolanması sırasında gerçekleşen birçok kaza rapor edilmiştir [30].

Ateşleyici, gaz üretici, kablo kesici, pim çekici gibi savunma sanayii için geliştirilen mühimmatlarda kullanılan piroteknik sistemlerin alt bileşeni olarak kullanılan piroteknik bileşenlerin belirlenen hizmet ömrü boyunca işlevlerini yerine getirmesi kritik önem taşımaktadır. Bu nedenle bu sistemlerde kullanılan piroteknik bileşenlerin ömürlerinin önceden belirlenmesi gerekmektedir.

Piroteknik bileşenlerin ömrü istenilen performans çıktısına bağlı olarak değişmektedir. Piroteknik bileşenlerin ömrü belirlenirken performans çıktısının (kalorifik değer, tutuşma enerjisi, yanma hızı gibi) zamana bağlı değişimi incelenmekte ve belirlenen performans çıktısını sağlayamadıkları durumda kullanım ömürleri sona ermektedir. Söz konusu performans çıktılarının zamana bağlı değişimi incelenirken doğal yaşlandırma ve hızlandırılmış yaşlandırma olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Doğal



yaşlandırma yönteminde piroteknik bileşenler veya bu bileşenlerin kullanıldığı piroteknik sistemler depolama koşullarında uzun yıllar depolanmakta ve belirli aralıklarda performansları test edilmektedir. Hızlandırılmış yaşlandırma yönteminde ise piroteknik bileşenler/sistemler yüksek sıcaklık, yüksek nem veya her ikisinin de olduğu test ortamına maruz bırakılarak yaşlanma (bozunma) süreçleri hızlandırılmakta ve performanslarındaki değişim incelenerek ömürleri değerlendirilmektedir [3, 10].

Hızlandırılmış yaşlandırma yönteminde amaç, pirotekniğin normal depolama koşullarında maruz kalacağı çevresel şartlardaki (sıcaklık, nem) yaşlanma (bozunma) seviyelerine daha zorlayıcı şartlandırma ortamlarında daha kısa sürede ulaşmak ve böylece piroteknik bileşenlerin/sistemlerin gerçek durumda hizmet ömrünü tamamladıkları süreyi önceden tespit edebilmektir.

Belirli şartlardaki bozunma oranına daha kısa sürede ulaşmak için, pirotekniğin bozunma reaksiyonu sıcaklığın etkisiyle hızlandırılmaktadır. Eşitlik 26 ile ifade edilen bozunma reaksiyonu hız denklemindeki sıcaklık değeri değiştirilerek, uzun yıllar belirli bir sıcaklıkta depolanacak piroteknik bileşendeki/sistemdeki (örneğin; 25 °C'ta, 10 yıl) bozunma, hızlandırılmış yaşlandırma ile daha yüksek sıcaklıkta ve test edilebilir süreler içerisinde (günler ve haftalar mertebesi) simüle edilerek süreç sonundaki performans (kalorifik değer) ölçülerek değerlendirilmektedir. Aynı bozunma oranı için sıcaklık ve bozunma süresi arasındaki ilişki Eşitlik 30 ile ifade edilebilmektedir. Bu eşitlikten belirli bir sıcaklık ve süredeki bozunma oranına farklı bir sıcaklıkta ne kadar sürede ulaşılacağı hesaplanabilmektedir. Bu süre, pirotekniğin hızlandırılmış yaşlandırma için belirlenen sıcaklıkta ne kadar süre şartlandırılması gerektiğini vermektedir.

$$F(\alpha) = k_1(T_1) \times t_1 = k_2(T_2) \times t_2 \quad (30)$$

## 2.6. Piroteknikler için Literatürde Verilen Yaşlandırma Çalışmaları

Piroteknik malzemeler genel olarak yüksek sıcaklığa ve neme duyarlı malzemelerdir. Sıcaklık ve neme maruz kaldıklarında zamanla özelliklerini kaybetmektedirler. Pirotekniklerin yaşlanma süreçleri ve sıcaklığın ve nemin pirotekniğin yaşlanma süreci üzerindeki etkileri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [30-32].

Babar ve ekibi [30] tarafından yapılan bir çalışmada, askeri bir piroteknik olan SR 524 (magnezyum-sodyum nitrat) piroteknik bileşeni için 70 °C sıcaklıkta ve yüzde 70 bağıl nemde hızlandırılmış yaşlandırma çalışması gerçekleştirilmiş ve bileşenin termal davranışında ve morfolojisinde meydana gelen değişiklikler ve bozunma kinetik parametreleri üzerindeki etkiler incelenmiştir. Çalışmada farklı tarama hızlarında yapılan termal analizler sonucu elde edilen ekzotermik pik tepe sıcaklıkları kullanılarak, yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış piroteknik bileşenin kinetik parametreleri Kissinger Yöntemi ile reaksiyon birinci dereceden kabul edilerek hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen veriler sırasıyla Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6'da sunulmuştur. Tarama hızındaki artışla birlikte reaksiyon tepe sıcaklığının da arttığı görülmüştür. Kinetik analiz sonuçları pirotekniğin yaşlandırılması sonucunda aktivasyon enerjisinde ve reaksiyon hız sabitinde bir azalma olduğunu göstermiştir. Aktivasyon enerjisinin büyük ölçüde azalması nedeniyle reaksiyonun daha düşük bir enerjiyle başlayabilecek olmasına karşın, reaksiyon hız sabitindeki azalma yaşlandırılmış piroteknik bileşenin reaktivitesinde bir düşüş olduğunu göstermektedir. Bozunma reaksiyonu daha düşük bir enerjiyle başlamasına rağmen daha düşük bir hızla gerçekleşmektedir.

Çizelge 2.5 Yaşlandırılmamış SR 524 Kinetik Parametreleri [29]

Tarama Hızı (°C/dk)	Tepe Sıcaklığı (°C)	E (J/mol)	A (1/s)	k (1/s)
10	527,2	256.000 ± %9	3,85 x 10 <sup>14</sup>	8,00 x 10 <sup>-3</sup>
20	538,7		4,34 x 10 <sup>14</sup>	15,57 x 10 <sup>-3</sup>
30	547		4,35 x 10 <sup>14</sup>	22,85 x 10 <sup>-3</sup>
40	555,9		3,79 x 10 <sup>14</sup>	29,82x 10 <sup>-3</sup>

Çizelge 2.6. Yaşlandırılmış SR 524 Kinetik Parametreleri [29]

Tarama Hızı (°C/dk)	Tepe Sıcaklığı (°C)	E (J/mol)	A (1/s)	k (1/s)
10	497,9	110.000 ± %6	1,06 x 10 <sup>14</sup>	3,71 x 10 <sup>-3</sup>
20	524,5		1,12 x 10 <sup>14</sup>	6,93 x 10 <sup>-3</sup>
30	541,4		1,14 x 10 <sup>14</sup>	9,98 x 10 <sup>-3</sup>
40	558,6		1,04 x 10 <sup>14</sup>	12,76 x 10 <sup>-3</sup>

Ayrıca, Babar ve ekibi [30] çalışmada yaşlandırılmış numunelerin SEM ve XRD analizlerine de yer vermiş ve yaşlandırılmış pirotekniğin termal davranışında ve morfolojisinde değişiklikler olduğunu belirtmişlerdir. SEM analizi hızlı yaşlandırmanın bir sonucu olarak mikro çatlakların oluşumunu, XRD analizi ise yüksek nemli atmosferde, piroteknik bileşende mevcut olan magnezyum ile su buharı arasındaki reaksiyondan oluşan magnezyum hidroksitin varlığı göstermiştir [30].

Juyoung Oh ve ekibi [23] tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada NASA Standart Ateşleyicisi (NSI) enerjik malzemesi olarak kullanılan Zirkonyum Potasyum Perklorat (ZPP) pirotekniği termal ve hidrotermal olmak üzere iki şekilde hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz bırakılmış, XPS ve DSC analizleri ile ZPP pirotekniğinde oluşan etkiler incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda yüksek nem koşullarının ZPP pirotekniğinde önemli performans kaybına neden olduğu bildirilmiştir.

W. P. C. Klerk ve ekibi [33] tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, askeri alanda kullanılan magnezyum-sodyum nitrat pirotekniğinin yaşlanma kinetiği TGA analizi yapılarak incelenmiştir. Çalışmada numunelere farklı tarama hızlarında TGA analizi yapılmış ve elde edilen bozunma eğrilerinden yararlanılarak “model-free kinetics (MFK)” metodolojisi ile kinetik parametreler elde edilmiştir. Kinetik parametreler kullanılarak bozunmanın farklı sıcaklıklarda zamana bağlı değişimi hesaplanmıştır. Depolama sıcaklığının pirotekniğin performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu belirtilmiştir.

### **2.6.1. BPN Pirotekniği için Literatürde Verilen Yaşlandırma ve Ömür Belirleme Çalışmaları**

BPN pirotekniği de diğer piroteknikler gibi ömürlü malzemedir. Nem ve sıcaklık gibi çevresel etkenlere maruz kaldığında zamanla performans çıktısında düşüş meydana gelmektedir. Literatürde BPN Pirotekniği veya BPN pirotekniği kullanılarak üretilen ateşleyicilerin performansının zamanla değişimini çeşitli yaşlandırma yöntemlerini kullanarak inceleyen çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda BPN numunelerinin depolama koşullarında uzun yıllar saklandıktan sonra test edildiği doğal yaşlandırma ve yüksek sıcaklık, yüksek nem veya her ikisinin de olduğu test ortamına maruz bırakılarak

yapılan hızlandırılmış yaşlandırma yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda belirli sürelerde yaşlandırılan numunelere kalorifik değer, ezilme dayanımı, tutuşma hassasiyeti gibi çeşitli performans testleri ve termal analizler yapılmış ve elde edilen sonuçlarla incelenen piroteknik bileşenin sıcaklık ve nem ortamlarına verdiği tepkiler değerlendirilmiştir [3, 8, 10, 34].

Berger [10] yaptığı çalışmada BPN pirotekniğinin sıcaklığa bağlı bozunma hız sabitini hesaplayarak 10 °C'ta 7,5 ve 15 yıl sürecek yaşlanmaların, bozunma reaksiyon hızını arttıracak daha yüksek bir sıcaklık olan 60 °C'ta karşılık geldiği süreleri 12,3 ve 24,5 gün olarak bulmuştur. Bu değerler, 10 °C'ta 7,5 ve 15 yıl depolanması sonucu piroteknikte gerçekleşecek bozunma miktarının 60 °C'ta ne kadar sürede gerçekleşeceğini göstermektedir. Berger daha sonra BPN pirotekniği içeren roket motoru ateşleyicilerini 60 °C'ta 12,3 ve 24,5 gün hızlandırılmış yaşlandırmaya tabii tutmuştur ve hızlandırılmış yaşlandırma süreleri sonunda ateşleyicilere performans testleri uygulamıştır. Test sonuçları ateşleyicilerin performanslarında kayda değer bir değişimin olmadığını göstermiştir. Dolayısıyla, roket motor ateşleyicilerinin 10 °C'ta 15 yıl depolanması sonucu performanslarında değişime neden olacak bir bozunmanın olmayacağı ve ateşleyicilerin roket motoru ateşlemede kullanılmaya devam edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Berger bu pirotekniğin bozunma hız sabitini literatürdeki yaygın yöntemlerden farklı olarak yaşlanma reaksiyon adımlarından biri olarak tanımladığı bor ve nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) arasındaki tepkimenin hızından hesaplamıştır.

Junwoo Lee ve ekibi [8], BPN pirotekniğinin yaşlanmasını kendi yapısındaki oksitleyici ve bağlayıcıdan kaynaklanan iç faktörler ve nemden kaynaklanan dış faktörlere bağlı olarak iki şekilde incelemiştir. BPN pirotekniğine yaptıkları farklı tarama hızlarındaki DSC analizlerini ve “Advanced Kinetics and Technology Solutions (AKTS)” programını kullanarak yaşlanma mekanizmasını simule etmişlerdir. Yapılan çalışmada ilk bozunma reaksiyonunun bağlayıcı olarak kullanılan laminacın bozunma reaksiyonu olduğu görülmüş ve farklı depolama sıcaklıklarında reaksiyonun başlama süresi AKTS programı kullanılarak hesaplanmıştır. BPN pirotekniğinin dış etkenler (nem) olmadığı koşullarda 120 °C'ta saklandığı durumda bile 800 yıldan fazla bir sürede bozunmayacağı öngörülmüştür. Laminac bağlayıcısının bozunmasından

kaynaklanan BPN pirotekniğinin yaşlanmasının ortam koşullarında ise sonsuz sürede gerçekleşeceği sonucuna ulaşılmıştır [8]. Nem etkisini incelemek için ise BPN pirotekniği 71 °C'ta %50 nem koşullarında hızlandırılmış yaşlandırmaya tabii tutulmuş ve 16 haftalık yaşlandırma süresi sonunda reaksiyon ısısının %18, reaksiyon hızının ise %67 azaldığı görülmüştür. Yüksek nem seviyesinin bor yüzeyinde oksit tabakası oluşturduğu ve sistemin ateşlenme sonucu elde edilecek enerjisini düşürdüğü, ayrıca oksit tabakasının bor ve potasyum nitrat arasında bariyer oluşturarak reaksiyon hızını da azalttığı değerlendirilmiştir [8].

Lai [3] ise yaptığı çalışmada nemden korunarak 11,2 ve 19,5 yıl süreyle doğal olarak yaşlandırılan (normal depolama koşullarında tutulan) BPN peletlerine performans testleri yaparak, verilen sürelerdeki doğal yaşlanmanın peletler üzerindeki etkilerini incelemiştir. Peletlerin kalorifik değeri, tepe basıncı ve kırılma mukavemeti ölçülmüştür. Kırılma mukavemetindeki artış dışında performans parametrelerinde bir fark görülmemiştir. Kırılma mukavemetindeki artışın bağlayıcının zamanla sertleşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu çalışmayla BPN peletlerinin hizmet ömrünün kırılma mukavemeti ile sınırlı olduğu sonucuna ulaşılmış, ancak kırılma mukavemetinin pelet performansı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı değerlendirilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada nem etkisi de araştırılmış, ortam sıcaklığında %80 ve üzeri bağıl neme yaklaşık 6 ay maruz kalan pirotekniğin tepe basıncı, tepe basıncına ulaşma süresi ve kalorifik değer parametrelerinde değişim olduğu görülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda birkaç istisna dışında BPN pirotekniğinin uygun paketleme yapıldığında (nemden koruyacak) sonsuz hizmet ömrüne sahip olacağı değerlendirilmiştir.

Literatür çalışmalarından BPN piroteknikleri için ömür değerlendirmesinin doğal yaşlandırma, hızlandırılmış yaşlandırma veya bozunma reaksiyonu kinetiğinin incelenmesi ile yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmalarda incelenen BPN piroteknikleri farklı formülasyonlarda olup, bağlayıcı olarak laminac veya metil etil keton peroksit gibi malzemeler kullanılmıştır [3,8,10]. Tez çalışmasında ise literatürden farklı olarak, TÜBİTAK SAGE'de belirlenen formülasyona göre, viton bağlayıcısı kullanılarak üretilen ve piroteknik sistemlerde kullanılan BPN pirotekniğinin bozunma reaksiyonu kinetik parametreleri belirlenmiş ve hızlandırılmış yaşlandırma ile ömür belirleme

alışmaları yapılmıştır. Ayrıca yapılan çalışmada farklı formülasyonlarda BPN piroteknikleri için de bozunma reaksiyonu kinetiği incelenerek, formülasyondaki değişikliğin pirotekniğin ömrü üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Deneylerde Kullanılan Bor Potasyum Nitrat (BPN) Pirotekniklerinin Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında 4 farklı yapıda hazırlanan bor potasyum nitrat piroteknikleri kullanılmıştır. Piroteknikler BPN 1, BPN 2, BPN 3 ve BPN 4 olarak adlandırılmıştır. BPN 1 olarak adlandırılan piroteknik TÜBİTAK SAGE tarafından MIL-P-46994B askeri standardı dikkate alınarak geliştirilen ve piroteknik sistemlerde kullanılmakta olan BPN pirotekniğidir. Standarttan farklı olarak piroteknikte bağlayıcı olarak viton kullanılmıştır. BPN 2, BPN 1 pirotekniğinin aynı karışım oranlarında viton bağlayıcısının olmadığı alternatif versiyonudur. BPN 3, BPN 1 pirotekniğinin farklı karışım oranlarındaki halidir. BPN 4 ise BPN 1 pirotekniğinin hem farklı karışım oranlarındaki hem de bağlayıcı içermeyen halidir.

BPN piroteknikleri için bileşen karışım oranları Çizelge 3.1’de verilmiştir. BPN 1 ve BPN 2 bileşenleri yakıtça (borca) zengin karışım oranına sahipken, BPN 3 ve BPN 4 bileşenlerinde yakıt (bor) ve oksitleyici (potasyum nitrat) stokiyometrik oranda karıştırılmıştır.

Çizelge 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan BPN Pirotekniklerinin İçerikleri

<b>PIROTEKNİK</b>	<b>YAKIT</b>	<b>OKSİTLEYİCİ</b>	<b>BAĞLAYICI</b>	<b>KÜTLECE KARIŞIM ORANLARI</b>
BPN 1	Bor	Potasyum Nitrat	Viton	24/70/6
BPN 2	Bor	Potasyum Nitrat	Yok	25,5/74,5
BPN 3	Bor	Potasyum Nitrat	Viton	16,6/77,4/6
BPN 4	Bor	Potasyum Nitrat	Yok	17,6/82,4

### 3.1.1. BPN Pirotekniklerinin Bileşenlerinin Özellikleri

Bor potasyum nitrat pirotekniklerinin hazırlanmasında kullanılan bileşenler bor metal tozu, potasyum nitrat ve vitondur. Kullanılan bor metal tozuna ait özellikler Çizelge 3.2’de verilmiştir. Bor metal tozunun saflığı ve tane boyu MIL-P-46994B standardına uygun olarak seçilmiştir. Kullanılan bor metal tozu Pavezyum (Türkiye) firmasından tedarik edilmiştir.

Çizelge 3.2. Bor Metal Tozunun Özellikleri

<b>Ortalama Tane Boyu</b>	$\leq 1,5 \mu\text{m}$
<b>Mg Yüzdesi</b>	$\leq \% 6,0$
<b>Bor Yüzdesi</b>	$\geq \% 90,0$
<b>Erime Sıcaklığı</b>	2076 °C
<b>Yoğunluk</b>	2,34 g/cm <sup>3</sup>
<b>Molekül Ağırlığı</b>	10,81 g/mol
<b>Görünüm</b>	İnce siyah/koyu kahverengi toz
<b>Koku</b>	kokusuz

Potasyum nitrat bileşenine ait özellikler Çizelge 3.3’te verilmiştir. Potasyum nitrat Merck (Almanya) ve Sigma Aldrich (ABD) firmalarından tedarik edilmiştir.



Çizelge 3.3. Potasyum Nitratın Özellikleri

<b>Ortalama Tane Boyu</b>	90 µm
<b>Potasyum Nitrat İçeriği</b>	≥ %99,5
<b>Yoğunluk</b>	2,11 g/cm <sup>3</sup>
<b>Erime Sıcaklığı</b>	334 °C
<b>Görünüm</b>	İnce beyaz toz
<b>Koku</b>	Kokusuz

Viton bileşenine ait özellikler ise Çizelge 3.4'te verilmiştir. Viton Dupont (ABD) firmasından tedarik edilmiştir.

Çizelge 3.4. Vitonun Özellikleri

<b>Mooney Viskozite (121 °C'ta)</b>	22 ± 3
<b>En Yüksek Yük Noktasındaki % Uzama</b>	200 ± 20
<b>Sertlik (A)</b>	76 ± 5
<b>Bozunma Sıcaklığı</b>	470 ± 10 °C
<b>Yoğunluk</b>	1,82 g/cm <sup>3</sup>
<b>Çözünürlük</b>	Düşük molekül ağırlıklı esterlerde ve ketonlarda çözünür.

### 3.1.2. BPN Pirotekniklerinin Üretim Yöntemleri

BPN Piroteknikleri TÜBİTAK SAGE tarafından geliştirilen üretim yöntemiyle granül formunda üretilmiştir. Pirotekniğin üretimi aşamasında bor doğrudan kullanılmış, potasyum nitrat ise ön işlem olarak öğütülerek, tane boyu 90 µm seviyesinden 30 µm'den küçük olacak seviyeye indirilmiş ve daha sonra üretim sürecine dâhil edilmiştir.

Bor potasyum nitrat pirotekniklerinin üretimlerinde bağlayıcı içeren ve bağlayıcı içermeyen piroteknikler için farklı üretim basamakları kullanılmıştır. İçerisinde bağlayıcı bulunmayan BPN 2 ve BPN 4 pirotekniklerinin üretiminde ilk olarak bor ve potasyum nitrat ayrı olarak 70 °C'taki kurutma fırınında 3-18 saat arasında bekletilerek içeriklerindeki nemin uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra Çizelge 3.1'de verilen karışım oranlarına uygun olarak bileşenler ayrı ayrı tartıldıktan sonra Şekil 3.1'de gösterilen iletken kap içerisine alınmıştır. Piroteknik bileşenler statik elektriğe karşı duyarlı oldukları için deneysel çalışmalar boyunca iletken kaplar veya iletken poşetler içerisinde statik elektrikten korunarak taşınmış ve saklanmışlardır.



Şekil 3.1 İletken Kap

İletken kaptaki bor ve potasyum nitrat karışımı Şekil 3.2'de gösterilen ve 3 ekseninde (x, y, z) karıştırma yapabilen turbula karıştırıcıda homojen olarak karıştırıldıktan sonra istenilen tane boyuna uygun üst üste sıralanmış eleklerden geçirilerek üretimleri tamamlanmıştır. Üretimler laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir.

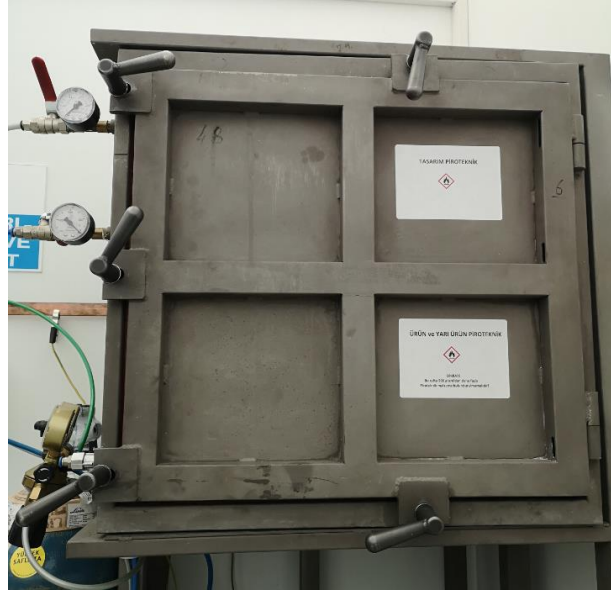


Şekil 3.2. Turbula Karıştırıcı

BPN 1 ve BPN 2 piroteknikleri ise farklı olarak viton bağlayıcısı içermektedir. Bu pirotekniklerin üretimlerinde BPN 3 ve BPN 4 için izlenen adımlar aynı şekilde uygulanmıştır. Eş zamanlı olarak katı formdaki viton bağlayıcısı cam beherde aseton içerisinde çözülmüştür. viton çözüldükten sonra yukarıda bahsedilen aşamaları tamamlanan bor ve potasyum nitrat karışımı manyetik karıştırıcıya konulan viton çözeltisine eklenmiş ve çözeltinin manyetik karıştırıcıda karıştırılmasına devam edilmiştir. Daha sonra çözeltiliye çöktürücü bileşen eklenerek manyetik karıştırıcı kapatılmış ve vitonun yakıt/oksitleyici karışımıyla homojen olarak karışarak tekrar katı faza geçmesi sağlanmıştır. Bu işlem bağlayıcı kaplama olarak adlandırılmaktadır. Son olarak kağıt filtre ve vakum kullanılarak sıvı faz ile katı faz birbirinden ayrılmış, elde edilen ıslak BPN piroteknikleri 70 °C'taki kurutma fırınında 3-18 saat arasında kurutulmuş ve istenilen tane boylarına uygun eleklerden geçirilerek üretim süreci tamamlanmıştır. Üretim süreci tamamlanan piroteknik bileşenler iletken kaplara/poşetlere konularak güvenli bir şekilde taşınması sağlanmıştır.

BPN piroteknikleri üretildikten sonra deneysel testlerde kullanılana kadar nem ve oksijen ortamından uzak tutulması amacıyla atmosfer kontrollü saklama kabinde muhafaza edilmiştir. Kabin (-600±100) mmHg gösterge (gauge) basıncı seviyesinde vakuma alındıktan sonra, 200 mmHg gösterge basıncı seviyesine gelene kadar içerisine Argon gazı basılarak nemli hava kabinden uzaklaştırılmıştır. Ayrıca kabin içerisinde

kalan nemi tutması amacıyla nem tutucu (desikant) da konulmuştur. Atmosfer kontrollü saklama kabiniine ait görsel Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Atmosfer Kontrollü Saklama Kabini

### 3.2. BPN Pirotekniklerinin Kalorifik Değerlerinin Ölçülmesi

BPN Pirotekniklerinin performans gereksinimini karşılayıp karşılamadığı piroteknik yanması sonucu açığa çıkan enerji miktarının, yani kalorifik değerinin ölçülmesiyle anlaşılmaktadır. Bu amaçla farklı içeriklerde hazırlanmış BPN pirotekniklerinin kalorifik değerleri ve hızlandırılmış yaşlandırma sonrası BPN 1 pirotekniklerinin kalorifik değeri ölçülmüştür. BPN pirotekniklerinde karışım oranlarındaki farklılıkların ve bağlayıcı varlığının piroteknik performans üzerindeki etkisi ve ayrıca hızlandırılmış termal yaşlandırmaya tabii tutulan BPN 1 pirotekniklerinin yaşlandırılmamış BPN 1 pirotekniklerine göre performansındaki değişim araştırılmıştır. Pirotekniklerin kalorifik değerlerinin ölçülmesinde PARR 6200 model kalorimetre cihazı kullanılmıştır. Cihaza her bir ölçüm için yaklaşık 0,5 gram BPN piroteknik tozu konulmuştur. BPN piroteknikleri Parr #4510 ateşleme teli ile ateşlenmiştir. Test sırasında test numunelerinin bulunduğu kısım üzerinden 25-35 psi basınçta argon gazı geçirilmiş ve test inert ortamda gerçekleştirilmiştir. Cihazın çalışma prensibine göre test numunelerinin yanması sonucu açığa çıkan enerji, cihaza ait kalorimetre kovalına doldurulan saf suyun sıcaklığının artmasına neden olmaktadır. Bu sıcaklık değişimine bağlı olarak, cihaza ait yazılım tarafından cal/g cinsinden numunenin kalorifik değeri

elde edilmektedir. Her bir BPN pirotekniği için ölçümler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırılmamış BPN 1, BPN 2, BPN 3 ve BPN 4 pirotekniklerine ait kalorifik değer ölçüm sonuçları Ek 2’de verilmiştir.

### **3.3. BPN Pirotekniklerinin Termal Analizi**

Yaşlandırılmamış BPN pirotekniklerinin bozunma reaksiyonlarına ait kinetik parametrelerin bulunması ve bozunma reaksiyonu hız denkleminin sıcaklığa bağlı olarak türetilmesi amacıyla, her bir piroteknik için farklı tarama hızlarında DSC veya DTA analizleri yapılmış ve bozunma reaksiyonu tepe sıcaklıkları kaydedilmiştir.

BPN pirotekniklerinin termal analizleri TA INSTRUMENTS marka SDT Q600 model cihaz ve HITACHI HT Marka TG/DTA 6300 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Her bir analiz için seramik numune kabına <3 mg olacak şekilde BPN pirotekniği konulmuştur. Test öncesi ortama ait sıcaklık ve nem değerleri cihaza kaydedilmiştir. Analizler sırasında sistemden 200 ml/dk akış hızında azot gazı geçirilerek ölçümlerin inert ortamda gerçekleşmesi sağlanmıştır. Analizler ortam sıcaklığında başlatılıp bozunma reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklık değerinin (~500 °C) çok daha üzerinde bir değer olan 650°C’a kadar devam ettirilmiştir. Her bir BPN pirotekniği için 3 °C/dk, 5 °C/dk, 7 °C/dk ve 10 °C/dk tarama hızlarında olmak üzere 4 adet analiz yapılmıştır. Her analiz sonrası seramik numune kabında kalan kalıntılar açık alevde yakılarak temizlenmiştir. Her bir piroteknik için (BPN 1, BPN 2, BPN 3 ve BPN 4) yapılan termal analizlere ait grafikler sırasıyla Ek 3, Ek 4, Ek 5 ve Ek 6’da verilmiştir.

### **3.4. BPN 1 Pirotekniğiyle Hızlandırılmış Yaşlandırma Çalışmaları**

BPN 1 pirotekniğinin hızlandırılmış yaşlandırma çalışması 50 °C’ta gerçekleştirilmiş ve bu amaçla İLDAM marka kurutma fırını kullanılmıştır. Yaklaşık 4’er gramlık, aynı kafiye için 3 adet (10, 20 ve 30 yıl için birer adet) BPN 1 pirotekniği numunesi iletken alüminyum numune kaplarına konularak 50 °C’ta şartlandırılmış fırına yerleştirilmiştir. Test numunelerine ve test düzeneğine ait görüntüler sırasıyla Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’te verilmiştir. Test sırasında sıcaklık-nemölçer cihazı kullanılarak fırın içi sıcaklık ve nem kontrol edilmiş, fırın göstergesi ile fırın içi sıcaklığın uyumlu olduğu görülmüştür (Ek 7).



Şekil 3.4. Hızlandırılmış Yaşlandırma Yapılacak BPN 1 Numunesi



Şekil 3.5. Hızlandırılmış Yaşlandırma Test Düzenegi (Sol Görsel-Fırın Dış Görüntüsü, Sağ Görsel-Fırın İç Görüntüsü)

Yaşlandırılmamış BPN 1 pirotekniğinin bozunma reaksiyonuna ait elde edilen hız sabiti denkleminde (Eşitlik 31) ve Eşitlik 30'dan, BPN 1 pirotekniğinin ortalama 25 °C'ta 10 yıl depolanması sonucu piroteknikte gerçekleşecek aynı bozunma oranının 50 °C'ta gerçekleşeceği süre 8 gün olarak hesaplanmıştır. Böylece 25 °C'ta 10 yıl depolanma durumunun 50 °C'ta reaksiyon hızı artırılarak daha kısa sürede (8 gün) simule edilmesi

sağlanmıştır. Aynı işlem 20 ve 30 yıl için de tekrarlanmış ve yaşlandırma süreleri sırasıyla 16 gün ve 24 gün olarak bulunmuştur. Numuneler hesaplanan sürelerde 50 °C'ta hızlandırılmış yaşlandırmaya tabii tutulmuştur. Daha sonra yaşlandırılmış BPN 1 pirotekniği numunelerinin performanslarını değerlendirmek amacıyla kalorifik değerleri ölçülmüş ve 25 °C'ta 10, 20 ve 30 yıl sonraki kullanım durumları değerlendirilmiştir. Kalorifik değer ölçüm sonuçları Ek 8'de verilmiştir.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

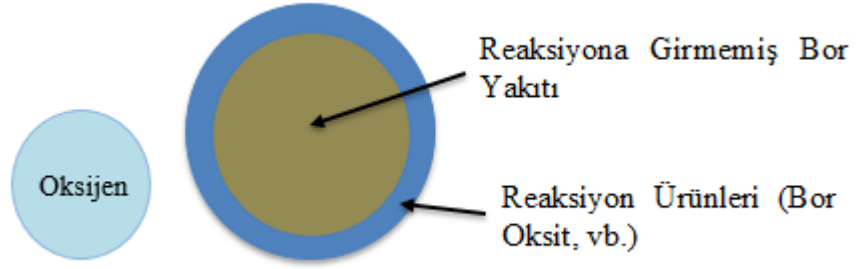
Tez çalışmasının ilk kısmında TÜBİTAK SAGE’de piroteknik sistemlerde kullanılan BPN pirotekniği (BPN 1) ile bu piroteknikten daha farklı içeriklerde hazırlanmış BPN pirotekniklerinin kalorifik değerleri ölçülerek performans çıktıları karşılaştırılmıştır. Daha sonra, DSC/DTA analiziyle ASTM E698-11 Standardı (Flynn/Wall/Ozawa Yöntemi) kullanılarak tüm pirotekniklerin bozunma (yaşlanma) kinetiği hız denklemleri sıcaklığa bağlı olarak çıkartılmış ve 25 °C’ta 10 yıl depolanmaları sonucu gerçekleşecek bozunma oranları hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Çalışmaların son kısmında ise BPN 1 pirotekniği 25 °C’ta 10, 20 ve 30 yıl depolanma sürelerindeki aynı bozunma oranlarına karşı gelen sürelerde, 50 °C’ta hızlandırılmış yaşlandırmaya tabii tutulmuştur. Numunelerin kalorifik değerleri ölçülerek performans çıktıları belirlenmiş ve yaşlandırılmamış BPN 1 pirotekniğinin performansıyla karşılaştırılarak, malzemenin belirli depolama şartlarındaki ömrü değerlendirilmiştir.

### 4.1. Farklı İçeriklerde Hazırlanmış Yaşlandırılmamış BPN Pirotekniklerinin Performans Çıktılarının Karşılaştırılması

TÜBİTAK SAGE’de geliştirilen ve piroteknik sistemlerde kullanılan BPN 1 pirotekniği ile farklı içeriklerde hazırlanan diğer BPN piroteknikleri ile elde edilen kalorifik değerler Çizelge 4.1’de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden genel olarak yakıtça (borca) daha zengin içerikte hazırlanan BPN 1 ve BPN 2 pirotekniklerinin kalorifik değerlerinin stokiyometrik oranda yakıt içeren BPN 3 ve BPN 4 pirotekniklerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak tasarım gereksinimlerine bağlı olarak 4 piroteknik de piroteknik sistem tasarımlarında kullanılabilir.

BPN pirotekniğinin yanma reaksiyonu sonucu oluşan katı fazdaki reaksiyon ürünlerinin yakıt olarak kullanılan bor tanecikleri yüzeyinde oluşturduğu bor oksit katmanı nedeniyle (Şekil 4.1), yakıtı oksitleyecek oksijenin (potasyum nitratın bozunması sonucu oluşan) difüzyonu zorlaşmaktadır. Bu durumda reaksiyona girebilen yakıt miktarının azalması sonucunda reaksiyon verimi düşmektedir. Sonuç olarak en yüksek kalorifik enerji stokiyometrik karışımlarda değil (BPN 3 ve BPN 4), yakıtça (borca) zengin karışımlarda (BPN 1 ve BPN 2) elde edilmiştir.





Şekil 4.1. Bor ile Potasyum Nitrat Arasındaki Reaksiyonun Parçacık Şematik Gösterimi

Yine aynı çizelgeden BPN 1 pirotekniği ile BPN 1'den bağlayıcı (Viton) çıkarılıp bor ve potasyum nitrat oranları korunarak hazırlanan BPN 2 pirotekniği arasında kalorifik değer açısından sadece % 0,5'lik bir fark olduğu gözlenmektedir. BPN 1 pirotekniğine bağlayıcı eklenmesinin nedeni pirotekniğin mekanik özelliklerini iyileştirmektir. Ancak, üretim prosesi sırasında vitonun homojen ve düzgün olarak kaplanamaması gibi olası hatalar, BPN 1 pirotekniği içerisinde viton kaplanmamış kısımların oluşmasına neden olabilmektedir. BPN 1 ve BPN 2 piroteknikleri arasında kalorifik değer açısından fark olmaması, bağlayıcı kaplama işleminden kaynaklanabilecek bu hataların pirotekniğin performansını kalorifik değer açısından olumsuz etkilemeyeceğini ve üretimdeki bu hataların tolere edilebileceğini göstermektedir.

BPN 3 pirotekniği, BPN 1 pirotekniğinden farklı olarak bor/potasyum nitrat oranı stokiyometrik tutularak üretilmiştir. BPN 3 pirotekniği ile BPN 3'ten bağlayıcı (Viton) çıkarılıp bor ve potasyum nitrat oranları korunarak hazırlanan BPN 4 pirotekniği arasında da kalorifik değer açısından önemli bir değişim olmadığı gözlenmektedir. Yine, BPN pirotekniğinin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılan bağlayıcının kalorifik değeri etkilemediği değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı İçeriklerde Hazırlanan BPN Pirotekniklerinin Kalorifik Değerlerinin Karşılaştırılması

	<b>Kütlesel Karışım Oranları (B/KNO<sub>3</sub>/Viton)</b>	<b>Kalorifik Değer, cal/g</b>	<b>BPN 1'e Göre % Fark</b>
<b>BPN 1</b>	24/70/6	1702,3 ± 1,7	-
<b>BPN 2</b>	25,5/74,5/0	1711,0 ± 1,6	0,5
<b>BPN 3</b>	16,6/77,4/6	1639,3 ± 20,9	-3,7
<b>BPN 4</b>	17,6/82,4/0	1672,1 ± 7,6	-1,8

#### **4.2. Farklı İçeriklerde Hazırlanmış Yaşlandırılmamış BPN Pirotekniklerinin Bozunma Reaksiyonu Kinetiklerinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerin Bulunması**

Her bir yaşlandırılmamış BPN pirotekniği için farklı tarama hızlarında DSC veya DTA analizleri yapılarak, bozunma reaksiyonu tepe sıcaklıkları bulunmuş, bu değerler kullanılarak ASTM E698-11 Standardı (Flynn/Wall/Ozawa Yöntemi) ile her bir pirotekniğe ait bozunma (yaşlanma) reaksiyonu kinetik parametreleri saptanarak reaksiyon hız denklemi bulunmuştur.

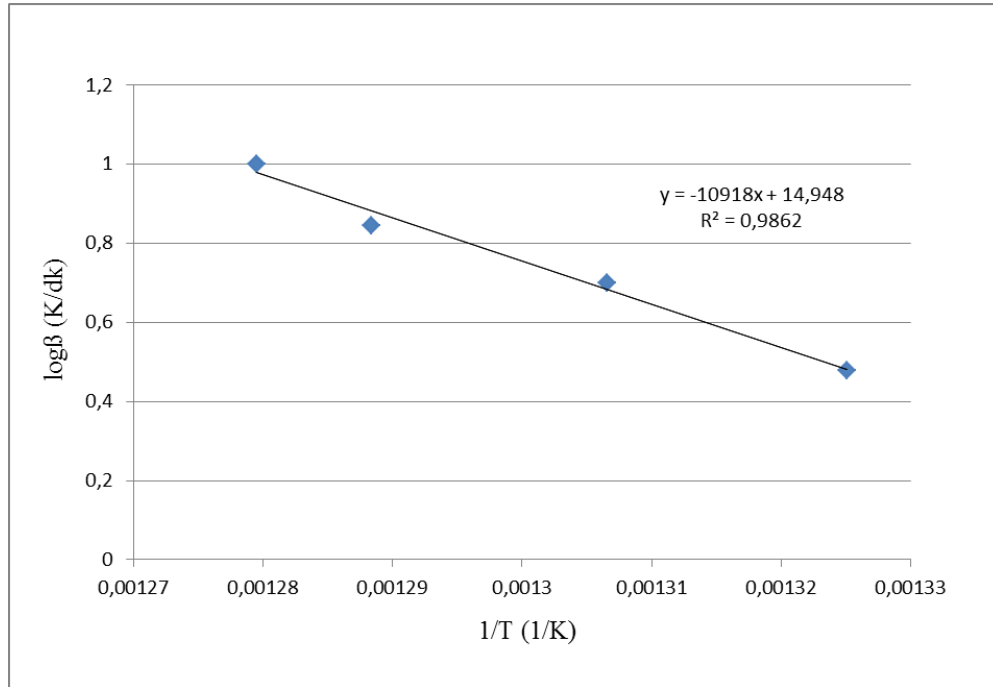
##### **4.2.1. BPN 1 Pirotekniğinin Bozunma Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Bulunması**

BPN 1 pirotekniği için farklı tarama hızlarında yapılan DTA analizlerinden elde edilen reaksiyon tepe sıcaklıkları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Tarama hızı arttıkça bozunma reaksiyonu tepe sıcaklığında da artış olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. BPN 1 için DSC Analiz Sonuçları

Tarama Hızı ( $\beta$ , K/dk)	Tepe Sıcaklığı ( $T_m$ , °C)	Tepe Sıcaklığı ( $T_m$ , K)
3	481,5	754,7
5	492,2	765,4
7	503,0	776,2
10	508,4	781,6

Eşitlik 23'ten yararlanarak BPN 1 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu aktivasyon enerjisini ( $E$ , J/mol) hesaplamak amacıyla  $\log\beta$  değerlerine karşılık çizilen  $1/T_m$  grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir. Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 198791,2 J/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2. BPN 1 için  $\log\beta$ 'nin  $1/T$  ile Değişimi

Bulunan aktivasyon enerjisi ve 7 K/dk tarama hızında bulunan 776,2 K tepe sıcaklığı değeri kullanılarak  $E/RT_m$  değeri hesaplanıp karşılık gelen D değeri ASTM E698-11 standardından bulunmuş ve bu değer kullanılarak yeni E değeri hesaplanmıştır. Bu

işlem bulunan E değeri bir öncekine eşit olana kadar devam ettirilmiştir. İterasyon sonucu BPN 1 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu aktivasyon enerjisi 196142,3 J/mol olarak bulunmuştur. Yapılan iterasyona ait sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Aktivasyon Enerjisi İterasyon Sonuçları

E/RT <sub>m</sub>	D	E (J/mol)
30,80	1,0649	196308,1
30,42	1,0658	196147,9
30,40	1,0658	196142,3
30,40	1,0658	196142,3

BPN 1 pirotekniğinin bozunma reaksiyonuna ait Arrhenius sabiti (A) Eşitlik 25'ten  $4,35 \times 10^{12}$  1/dk olarak bulunmuştur. Pirotekniğin bozunma reaksiyonu hız sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi Eşitlik 14 ile tanımlanmıştır. Bulunan aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti bu eşitlikte yerine konulduğunda Eşitlik 31 elde edilir.

$$k = 4,35 \times 10^{12} \times e^{(-23909,0/T)} \quad (31)$$

Bu denklemden 25 °C'ta BPN 1 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu hız sabiti  $k=1,88 \times 10^{-22}$  1/dk olarak bulunmuştur. Elde edilen hız sabiti değerinin sıfıra yakın olması, BPN 1 pirotekniğinin bozunma reaksiyonunun çok yavaş olduğunu göstermektedir.

BPN 1 pirotekniği için integral dönüşüm fonksiyonuna göre yazılan reaksiyon hız denklemi (Eşitlik 26) sıcaklığa ve zamana bağlı olarak Eşitlik 32 ile verilebilir;

$$F(\alpha) = 4,35 \times 10^{12} \times e^{(-23909,0/T)} \times t \quad (32)$$

Eşitlik 32 ve Eşitlik 27'den yararlanılarak BPN 1 pirotekniğinin belirlenen depolama sıcaklığında ve depolama süresindeki dönüşüm ( $\alpha$ ) değeri bulunabilir. BPN 1 pirotekniğinin ortalama depolama sıcaklığı olarak belirlenen, 25 °C'ta 10 yıl

depolanması sonucundaki dönüşüm değeri  $9,88 \times 10^{-16}$  olarak bulunmuştur. Bu değer nem ve oksijen etkisi olmadan, 25 °C'ta, inert bir ortamda, 10 yıllık depolanma süreci sonunda BPN 1 pirotekniğinin kendi kendine bozunma oranını göstermektedir.

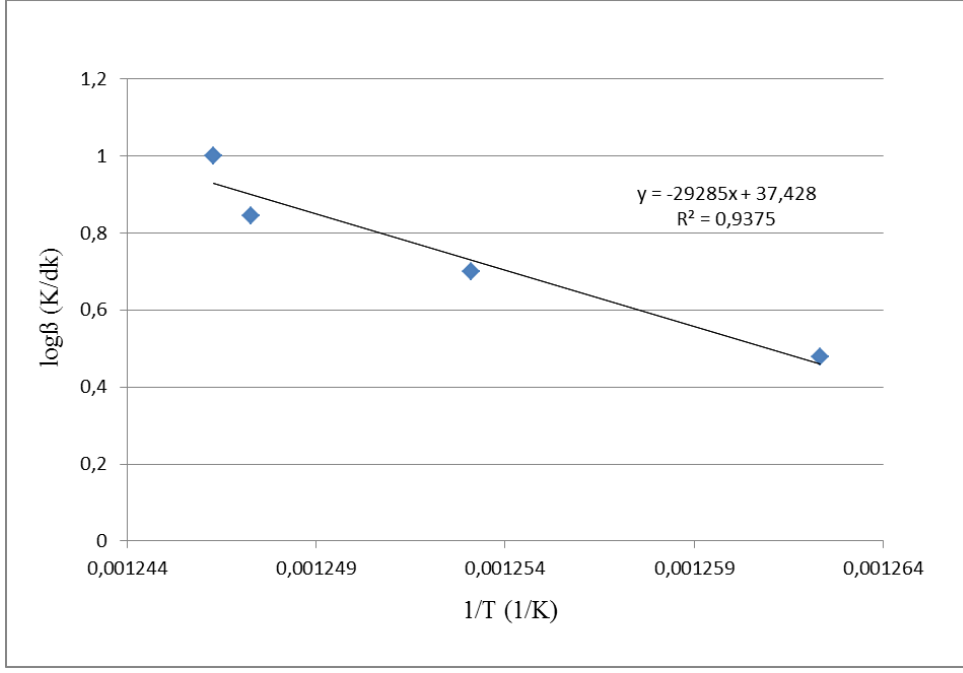
#### 4.2.2. BPN 2 Pirotekniğinin Bozunma Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Bulunması

BPN 2 pirotekniği için farklı tarama hızlarında yapılan DSC analizlerinden elde edilen reaksiyon tepe sıcaklıkları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Tarama hızı arttıkça bozunma reaksiyonu tepe sıcaklığında da artış olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.4. BPN 2 için DSC Analiz Sonuçları

Tarama Hızı ( $\beta$ , K/dk)	Tepe Sıcaklığı ( $T_m$ , °C)	Tepe Sıcaklığı ( $T_m$ , K)
3	519,0	792,2
5	524,9	798,0
7	528,6	801,7
10	529,3	802,4

Eşitlik 23'ten yararlanarak BPN 2 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu aktivasyon enerjisini (E, J/mol) hesaplamak amacıyla  $\log\beta$  değerlerine karşılık çizilen  $1/T_m$  grafiği Şekil 4.3'te verilmiştir. Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 533211,3 J/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. BPN 2 için  $\log\beta$ 'nin  $1/T$  ile Değişimi

Bulunan aktivasyon enerjisi ve 7 K/dk tarama hızında bulunan 801,7 K tepe sıcaklığı değeri kullanılarak  $E/RT_m$  değeri hesaplanıp karşılık gelen D değeri ASTM E698-11 standardından bulunmuş ve bu değer kullanılarak yeni E değeri hesaplanmıştır. Bu işlem bulunan E değeri bir öncekine eşit olana kadar devam ettirilmiştir. İterasyon sonucu BPN 2 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu aktivasyon enerjisi 549191,0 J/mol olarak bulunmuştur. Yapılan iterasyona ait sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Aktivasyon Enerjisi İterasyon Sonuçları

$E/RT_m$	D	E (J/mol)
79,994	1,0221	548600,0
82,302	1,0210	549191,0
82,391	1,0210	549191,0

BPN 2 pirotekniğinin bozunma reaksiyonuna ait Arrhenius sabiti (A) Eşitlik 25'ten  $4,35 \times 10^{35}$  1/dk olarak bulunmuştur. Pirotekniğin bozunma reaksiyonu hız sabitinin

sıcaklığa bağlı değişimi Eşitlik 14 ile tanımlanmıştır. Bulunan aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti bu eşitlikte yerine konulduğunda Eşitlik 33 elde edilir.

$$k = 4,35 \times 10^{35} \times e^{(-66056,2/T)} \quad (33)$$

Bu denklemden 25 °C'ta BPN 2 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu hız sabiti  $k=2,63 \times 10^{-61}$  1/dk olarak bulunmuştur. Elde edilen hız sabiti değerinin sıfıra yakın olması, BPN 2 pirotekniğinin bozunma reaksiyonunun çok yavaş olduğunu göstermektedir.

BPN 2 pirotekniği için integral dönüşüm fonksiyonuna göre yazılan reaksiyon hız denklemi (Eşitlik 26) sıcaklığa ve zamana bağlı olarak Eşitlik 34 ile verilebilir;

$$F(\alpha) = 4,35 \times 10^{35} \times e^{(-66056,2/T)} \times t \quad (34)$$

Eşitlik 34 ve Eşitlik 27'den yararlanılarak BPN 2 pirotekniğinin belirlenen depolama sıcaklığında ve depolama süresindeki dönüşüm ( $\alpha$ ) değeri bulunabilir. BPN 2 pirotekniğinin ortalama depolama sıcaklığı olarak belirlenen, 25 °C'ta 10 yıl depolanması sonucundaki dönüşüm değeri  $1,38 \times 10^{-54}$  olarak bulunmuştur. Bu değer nem ve oksijen etkisi olmadan, 25 °C'ta, inert bir ortamda, 10 yıllık depolanma süreci sonunda BPN 2 pirotekniğinin kendi kendine bozunma oranını göstermektedir.

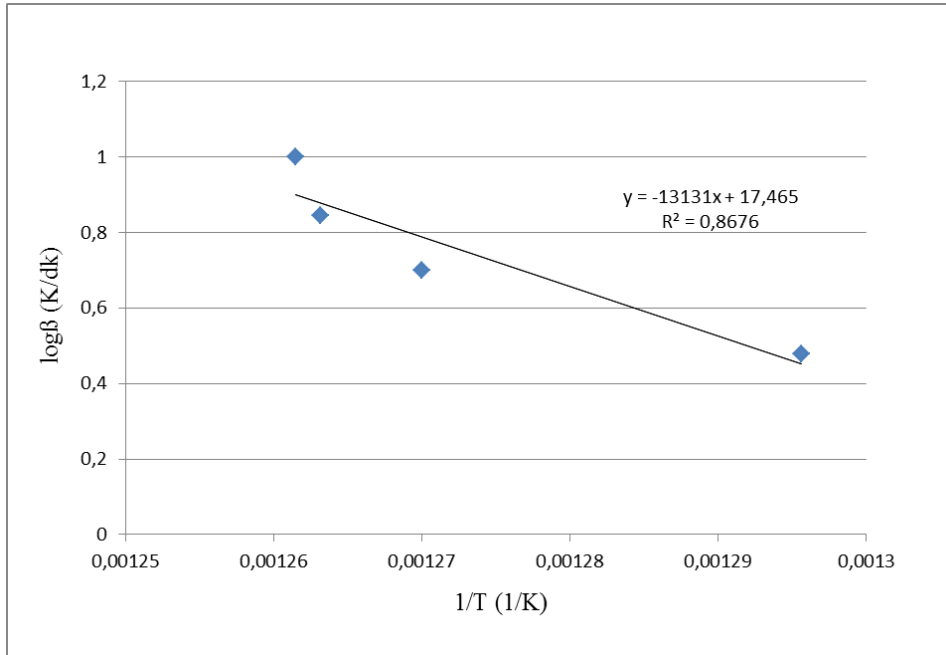
#### **4.2.3. BPN 3 Pirotekniğinin Bozunma Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Bulunması**

BPN 3 pirotekniği için farklı tarama hızlarında yapılan DSC analizlerinden elde edilen reaksiyon tepe sıcaklıkları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Tarama hızı arttıkça bozunma reaksiyonu tepe sıcaklığında da artış olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. BPN 3 için DSC Analiz Sonuçları

Tarama Hızı ( $\beta$ , K/dk)	Tepe Sıcaklığı ( $T_m$ , °C)	Tepe Sıcaklığı ( $T_m$ , K)
3	498,69	771,8
5	514,24	787,4
7	518,49	791,6
10	519,55	792,7

Eşitlik 23'ten yararlanarak BPN 3 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu aktivasyon enerjisini ( $E$ , J/mol) hesaplamak amacıyla  $\log\beta$  değerlerine karşılık çizilen  $1/T_m$  grafiği Şekil 4.4'te verilmiştir. Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 239084,8 J/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4. BPN 3 için  $\log\beta$ 'nin  $1/T$  ile Değişimi

Bulunan aktivasyon enerjisi ve 7 K/dk tarama hızında bulunan 791,6 K tepe sıcaklığı değeri kullanılarak  $E/RT_m$  değeri hesaplanıp karşılık gelen D değeri ASTM E698-11 standardından bulunmuş ve bu değer kullanılarak yeni E değeri hesaplanmıştır. Bu işlem bulunan E değeri bir öncekine eşit olana kadar devam ettirilmiştir. İterasyon



sonucu BPN 3 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu aktivasyon enerjisi 238246,1 J/mol olarak bulunmuştur. Yapılan iterasyona ait sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Aktivasyon Enerjisi İterasyon Sonuçları

E/RT <sub>m</sub>	D	E (J/mol)
36,33	1,0551	238291,3
36,21	1,0553	238246,1
36,20	1,0553	238246,1

BPN 3 pirotekniğinin bozunma reaksiyonuna ait Arrhenius sabiti (A) Eşitlik 25’ten  $1,68 \times 10^{15}$  1/dk olarak bulunmuştur. Pirotekniğin bozunma reaksiyonu hız sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi Eşitlik 14 ile tanımlanmıştır. Bulunan aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti bu eşitlikte yerine konulduğunda Eşitlik 35 elde edilir.

$$k = 1,68 \times 10^{15} \times e^{(-28656,0/T)} \quad (35)$$

Bu denklemden 25 °C’ta BPN 3 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu hız sabiti  $k=3,05 \times 10^{-27}$  1/dk olarak bulunmuştur. Elde edilen hız sabiti değerinin sıfıra yakın olması, BPN 3 pirotekniğinin bozunma reaksiyonunun çok yavaş olduğunu göstermektedir.

BPN 3 pirotekniği için integral dönüşüm fonksiyonuna göre yazılan reaksiyon hız denklemi (Eşitlik 26) sıcaklığa ve zamana bağlı olarak Eşitlik 36 ile verilebilir;

$$F(\alpha) = 1,68 \times 10^{15} \times e^{(-28656,0/T)} \times t \quad (36)$$

Eşitlik 36 ve Eşitlik 27’den yararlanılarak BPN 3 pirotekniğinin belirlenen depolama sıcaklığında ve depolama süresindeki dönüşüm ( $\alpha$ ) değeri bulunabilir. BPN 3 pirotekniğinin ortalama depolama sıcaklığı olarak belirlenen, 25 °C’ta 10 yıl depolanması sonucundaki dönüşüm değeri  $1,60 \times 10^{-20}$  olarak bulunmuştur. Bu değer nem ve oksijen etkisi olmadan, 25 °C’ta, inert bir ortamda, 10 yıllık depolanma süreci sonunda BPN 3 pirotekniğinin kendi kendine bozunma oranını göstermektedir.

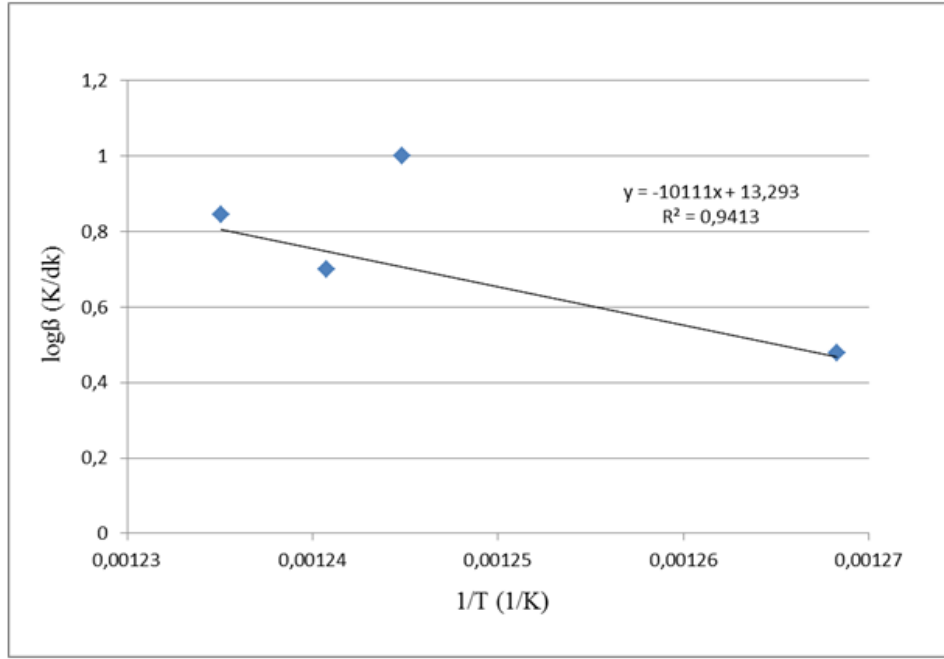
#### 4.2.4. BPN 4 Piroteknin Bozunma Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Bulunması

BPN 4 piroteknin için farklı tarama hızlarında yapılan DSC analizlerinden elde edilen reaksiyon tepe sıcaklıkları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Tarama hızı arttıkça bozunma reaksiyonu tepe sıcaklığında da artış olduğu gözlenmiştir. Ancak 10 K/dk tarama hızı ile yapılan DSC analizine ait tepe sıcaklığında, olası bir deneysel hatadan kaynaklandığı düşünülen, beklenmeyen bir düşüş görülmüştür. Bu değer aktivasyon enerjisi hesaplamalarında çizilecek grafiğın doğrusallığını bozacağı için hesaplamalara dâhil edilmemiştir. Hesaplamalarda 3, 5 ve 7 K/dk tarama hızları ile yapılan DSC analiz sonuçları kullanılmıştır.

Çizelge 4.8. BPN 4 için DSC Analiz Sonuçları

Tarama Hızı ( $\beta$ , K/dk)	Tepe Sıcaklığı ( $T_m$ , °C)	Tepe Sıcaklığı ( $T_m$ , K)
3	515,31	788,5
5	532,82	806,0
7	536,53	809,7
10	530,16	803,3

Eşitlik 23’ten yararlanarak BPN 4 piroteknin bozunma reaksiyonu aktivasyon enerjisini ( $E$ , J/mol) hesaplamak amacıyla  $\log\beta$  değerlerine karşılık çizilen  $1/T_m$  grafiğın Şekil 4.5’te verilmiştir. Grafiğın eğiminden aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 184097,7 J/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5. BPN 4 için  $\log\beta$ 'nin  $1/T$  ile Değişimi

Bulunan aktivasyon enerjisi ve 5 K/dk tarama hızında bulunan 806,0 K tepe sıcaklığı değeri kullanılarak  $E/RT_m$  değeri hesaplanıp karşılık gelen D değeri ASTM E698-11 standardından bulunmuş ve bu değer kullanılarak yeni E değeri hesaplanmıştır. Bu işlem bulunan E değeri bir öncekine eşit olana kadar devam ettirilmiştir. İterasyon sonucu BPN 4 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu aktivasyon enerjisi 180123,5 J/mol olarak bulunmuştur. Yapılan iterasyona ait sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Aktivasyon Enerjisi İterasyon Sonuçları

E/RT	D	E (J/mol)
27,47	1,0728	180459,3
26,81	1,0746	180157,0
26,76	1,0748	180123,5
26,76	1,0748	180123,5

BPN 4 pirotekniğinin bozunma reaksiyonuna ait Arrhenius sabiti (A) Eşitlik 25'ten  $7,88 \times 10^{10}$  1/dk olarak bulunmuştur. Pirotekniğin bozunma reaksiyonu hız sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi Eşitlik 14 ile tanımlanmıştı. Bulunan aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti bu eşitlikte yerine konulduğunda Eşitlik 37 elde edilir.

$$k = 7,88 \times 10^{10} \times e^{(-21665,1/T)} \quad (37)$$

Bu denklemden 25°C'da BPN 4 pirotekniğinin bozunma reaksiyonu hız sabiti  $k=2,18 \times 10^{-21}$  1/dk olarak bulunmuştur. Elde edilen hız sabiti değerinin sıfıra yakın olması, BPN 4 pirotekniğinin bozunma reaksiyonunun çok yavaş olduğunu göstermektedir.

Bu durumda BPN 4 pirotekniği için integral dönüşüm fonksiyonuna göre yazılan reaksiyon hız denklemi (Eşitlik 26) sıcaklığa ve zamana bağlı olarak Eşitlik 38 ile verilebilir;

$$F(\alpha) = 7,88 \times 10^{10} \times e^{(-21665,1/T)} \times t \quad (38)$$

Eşitlik 38 ve Eşitlik 27'den yararlanılarak BPN 4 pirotekniğinin belirlenen depolama sıcaklığında ve depolama süresindeki dönüşüm ( $\alpha$ ) değeri bulunabilir. BPN 4 pirotekniğinin ortalama depolama sıcaklığı olarak belirlenen, 25 °C'ta 10 yıl depolanması sonucundaki dönüşüm değeri  $1,15 \times 10^{-14}$  olarak bulunmuştur. Bu değer nem ve oksijen etkisi olmadan, 25 °C'ta, inert bir ortamda, 10 yıllık depolanma süreci sonunda BPN 1 pirotekniğinin kendi kendine bozunma oranını göstermektedir.

#### **4.2.5. BPN 1, BPN 2, BPN 3 ve BPN 4 Pirotekniklerinin Bozunma Reaksiyonu Kinetiklerinin ve Kinetik Sabitlerinin Karşılaştırılması**

BPN 1, BPN 2, BPN 3 ve BPN 4 pirotekniklerinin bozunma reaksiyonlarına ait kinetik parametreler, 25 °C'ta elde edilen bozunma reaksiyonu hız sabitleri ve 25 °C'ta 10 yıl için hesaplanan, dönüşüm ( $\alpha$ ) değerleri Çizelge 4.10'da karşılaştırılmıştır. Aktivasyon enerjisinin yüksek olması düşük reaksiyon hızını gösterir. Çizelgeden de, aktivasyon enerjisi daha yüksek olan pirotekniklerin bozunma reaksiyon hız sabitlerinin diğerlerine göre nispeten daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca, farklı içeriklerde üretilen tüm piroteknikler için bağlayıcı varlığı ve bor/potasyum nitrat karışım oranından bağımsız olarak ortalama 25 °C'taki bozunma reaksiyon hızının oldukça yavaş olduğu ve 25 °C'ta 10 yıl yaşlanma sonucunda, dönüşümün yani bozunmanın oranının yaklaşık sıfır olduğu görülmektedir.

Piroteknik bileşenlerde bağlayıcı malzeme piroteknik kırılma dayanımı gibi mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, kolay tabletlenebilmesi ve piroteknik çevresel etkenlerden koruyarak piroteknik bozunma hızının düşürülmesi amacıyla kullanılmaktadır [3,35]. Ancak, sonuçlar incelendiğinde kullanılan bağlayıcı malzemenin BPN piroteknik bozunma hızı üzerinde doğrudan bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Diğer taraftan, tabletleme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla BPN piroteknik hazırlanmasında bağlayıcı kullanımının üretim açısından faydalı olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca, nem ve oksijen gibi dış etkenler olmadan, sızdırmaz bir ortamda BPN piroteknik bağlayıcı varlığı veya karışım oranından bağımsız olarak bozunmayacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.10. Farklı İçeriklerde Hazırlanmış ve Yaşlandırılmamış BPN Pirotekniklerinin Bozunma Reaksiyonu Kinetiklerinin Karşılaştırılması

	<b>E, J/mol</b>	<b>A, 1/dk</b>	<b>k, 1/dk (25 °C'ta)</b>	<b><math>\alpha</math>, (25 °C'ta 10 yıl)</b>
<b>BPN 1</b>	196142,3	$4,35 \times 10^{12}$	$1,88 \times 10^{-22}$	$9,88 \times 10^{-16}$
<b>BPN 2</b>	549191,0	$4,35 \times 10^{35}$	$2,63 \times 10^{-61}$	$1,38 \times 10^{-54}$
<b>BPN 3</b>	238246,1	$1,68 \times 10^{15}$	$3,05 \times 10^{-27}$	$1,60 \times 10^{-20}$
<b>BPN 4</b>	180123,5	$7,88 \times 10^{10}$	$2,18 \times 10^{-21}$	$1,15 \times 10^{-14}$

#### 4.3. BPN 1 Piroteknik Hızlandırılmış Yaşlandırmayla Ömrünün Belirlenmesi

BPN 1 piroteknik uzun yıllar depolanmasının performansı (kalorifik değeri) üzerindeki etkisini incelemek ve bu etkiye bağlı olarak piroteknik ömrünü belirlemek amacıyla hızlandırılmış yaşlandırma çalışması yapılmıştır. Bu amaçla yaşlandırılmamış BPN 1 piroteknik için ASTM E698-11 Standardı (Flynn/Wall/Ozawa Yöntemi) ile bulunan bozunma reaksiyonuna ait hız denkleminde (Eşitlik 32) ve Eşitlik 27'den yararlanılarak, sızdırmaz bir ortamda (nem ve oksijen etkisi olmadan), belirlenen sıcaklık ve süredeki depolama şartlarında piroteknik bozunma oranı bulunmuştur. Aynı bozunma oranı için hızlandırılmış yaşlandırma sıcaklığındaki bozunma süresi ise Eşitlik 30'dan hesaplanmıştır. BPN 1 piroteknik belirlenen sıcaklık ve sürelerde hızlandırılmış yaşlandırmaya tabii tutulmuş ve kalorifik değerleri ölçülerek performansı,

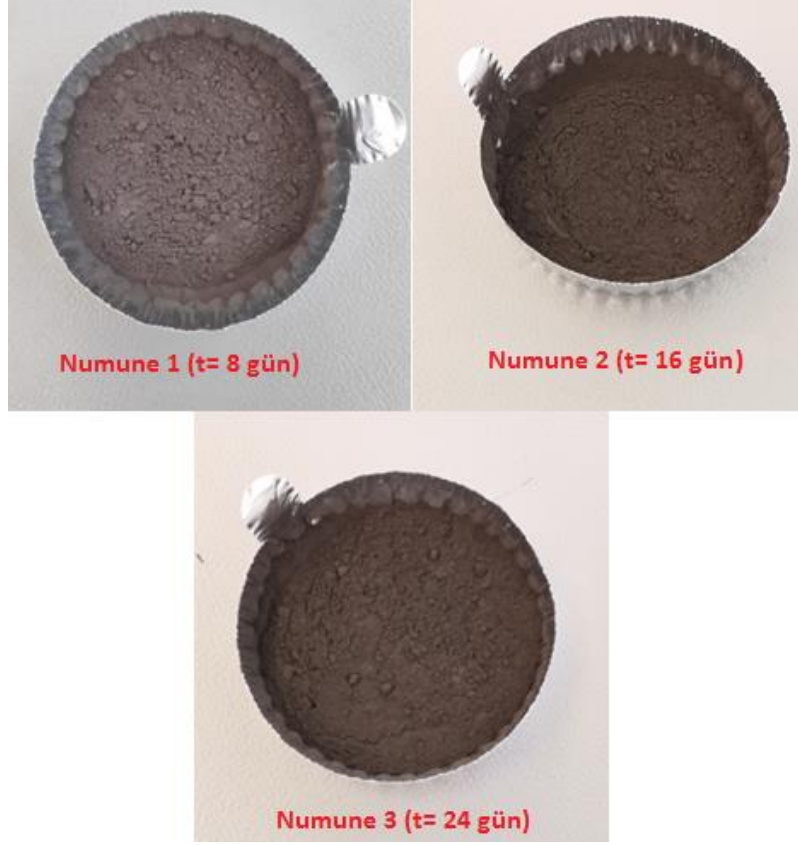
yaşlandırılmamış BPN 1 pirotekniği ile karşılaştırılarak hizmet ömrü değerlendirilmiştir.

BPN 1 pirotekniğinin hızlandırılmış yaşlandırma çalışması için, öncelikle ortalama 25 °C'ta 10 yıl, 20 yıl ve 30 yıl depolanma süreleri sonucu gerçekleşecek bozunma oranı olarak Eşitlik 32 ve Eşitlik 27'den hesaplanmıştır. Hesaplanan bozunma oranlarına daha yüksek hızlandırılmış yaşlandırma sıcaklıklarında ulaşılacak süreler ise Eşitlik 30'dan bulunmuş ve sonuçlar Çizelge 4.11'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelgeden sıcaklığın bozunma reaksiyonu hızını arttırdığı ve 25 °C'ta uzun yıllar depolama durumunun daha yüksek sıcaklıklarda çok daha kısa sürelerde simule edilebileceği görülmüştür. 50 °C'ta hesaplanan 10 yıl, 20 yıl ve 30 yıl depolama sürelerine karşı gelen hızlı yaşlandırmayla referans bozunma oranına ulaşma sürelerinin (sırasıyla 8 gün, 16 gün ve 24 gün) numune alma ve test etme açısından daha uygun olduğu değerlendirilmiştir. Sonuç olarak BPN 1 pirotekniği numuneleri 50 °C'ta 8, 16 ve 24 gün hızlandırılmış yaşlandırmaya tabii tutulmuştur.

Çizelge 4.11. BPN 1 Pirotekniği için Farklı Sıcaklıklarda Aynı Bozunma Oranının Elde Edilebileceği Hızlandırılmış Yaşlandırma Test Sürelerinin Karşılaştırılması

<b>Referans Bozunma Oranı, <math>\alpha</math>, (25°C'da)</b>	<b>25 °C'ta Referans Bozunma Oranına Ulaşma Süresi</b>	<b>30 °C'ta Hızlandırılmış Yaşlandırmayla Referans Bozunma Oranına Ulaşma Süresi</b>	<b>50 °C'ta Hızlandırılmış Yaşlandırmayla Referans Bozunma Oranına Ulaşma Süresi</b>	<b>70 °C'ta Hızlandırılmış Yaşlandırmayla Referans Bozunma Oranına Ulaşma Süresi</b>
$9,88 \times 10^{-16}$	10 yıl	990 gün	8 gün	0,1 gün
$1,98 \times 10^{-15}$	20 yıl	1979 gün	16 gün	0,2 gün
$2,96 \times 10^{-15}$	30 yıl	2969 gün	24 gün	0,3 gün

50 °C'ta 8, 16 ve 24 gün yaşlandırılan BPN 1 pirotekniklerinin yaşlandırma sonrasına ait görselleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden, BPN 1 pirotekniği numunelerinde yaşlanmaya bağlı gözle görülür bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.6. Hızlandırılmış Yaşlandırma Sonrası BPN 1 Piroteknîği Numunelerinin Görselleri

BPN 1 piroteknîği numunelerinin hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası, performans göstergesi olarak ölçülen kalorifik değerleri yaşlandırılmamış BPN 1 piroteknîği ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.12’de verilmiştir. Çizelgeden BPN 1 piroteknîğinin 8, 16 ve 24 günlük hızlandırılmış yaşlandırma süreleri sonunda kalorifik değerlerinde büyük değişimlerin olmadığı, değişim oranının %5’ten daha küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, hesaplanan bozunma oranlarının düşük seviyelerde çıkması nedeniyle beklenen bir sonuçtur. Kalorifik değerdeki ufak değişikliklerin cihazdan gelen ölçüm sapmalarından ve test yönteminden kaynaklanabileceği öngörülmektedir.

Çizelge 4.12. BPN 1 Pirotekniği Numunelerinin Hızlandırılmış Yaşlandırma Sonrası Elde Edilen Kalorifik Değerlerinin Yaşlandırılmamış BPN 1 ile Karşılaştırılması

<b>Yaşlandırma Süresi, gün</b>	<b>Kalorifik Değer, cal/g</b>	<b>Yaşlandırılmamış BPN 1'e Göre % Fark</b>
0 (yaşlandırılmamış)	1702,3 ± 1,7	-
8	1666,5 ± 2,3	-2,1
16	1781,0 ± 32,7	4,6
24	1653,4 ± 3,4	-2,9

Piroteknik sistemlerin tasarımı piroteknik tozlardaki yaşlanmaya bağlı performans kaybını belirli bir oranda kabul edebilecek şekilde yapılmaktadır. BPN 1 pirotekniği için Çizelge 4.12'de belirtilen performans değişiklikleri düşük yüzdelerde ve kabul edilebilir seviyelerdedir. Bu nedenle sızdırmaz koşullarda, 25 °C'ta 30 yıllık depolanma süresinin sonunda BPN 1 pirotekniğinin kalorifik değer açısından performansını yerine getirebileceği ve bu süre sonunda bile kullanılmasının uygun olacağı değerlendirilmiştir.



## 5. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Bu tez çalışmasında TÜBİTAK SAGE’de üretilen, roket motor ateşleyicisi, gaz jeneratörü gibi askeri sistemlerde kullanılan ve en az 10 yıllık ömür gereksinimi olan BPN pirotekniğinin ömrünün belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu bağlamda, bağlayıcı içeriği ve bor/potasyum nitrat karışım oranının değiştiği farklı BPN piroteknikleri üretilmiş, piroteknik içeriğinin pirotekniğin performansı (kalorifik değer) ve bozunma (yaşlanma) kinetiği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca TÜBİTAK SAGE’de geliştirilen piroteknik sistemlerde kullanılmakta olan BPN 1 pirotekniği için hızlandırılmış yaşlandırma çalışması yapılmış, performans göstergesi olarak kalorifik değerindeki değişim incelenerek pirotekniğin hizmet ömrü belirlenmiştir.

BPN pirotekniği, piroteknik sistemlerde genel olarak hermetik sızdırmazlık koşulları sağlanarak, dış ortamdan gelecek nem ve oksijen etkisinden korunacak şekilde kullanılmakta ve depolanmaktadır. Bu nedenle tez çalışmasında BPN pirotekniğinin ömrünün belirlemede nem ve oksijen etkisinden bağımsız olarak sıcaklık etkisi temel alınmıştır.

Çalışmanın ilk kısmında, farklı içeriklerde hazırlanan BPN pirotekniklerinin kalorifik değerleri ölçülerek performansları karşılaştırılmış, bağlayıcı varlığının kalorifik değeri etkilemediği, yakıtça (borca) zengin karışımın ise stokiyometrik karışıma göre daha yüksek kalorifik değere sahip olduğu görülmüştür. Daha sonra, BPN pirotekniklerinin termal analizleri yapılarak, bozunma reaksiyonuna ait kinetik parametreleri, sıcaklığa bağlı bozunma reaksiyonu hız denklemleri bulunmuştur ve bu denklemlerden çalışılan her bir BPN pirotekniği için 25 °C’ta 10 yıllık depolama süresi için dönüşüm ( $\alpha$ ) değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, çalışılan her bir BPN pirotekniği için bozunma oranının ihmal edilebilir seviyede olduğunu göstermiştir.

Piroteknik bileşenlerde pirotekniğin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, kolay tabletlenebilmesi ve pirotekniği çevresel etkenlerden koruyarak pirotekniğin bozunma hızının düşürülmesi amacıyla bağlayıcı malzeme kullanılmaktadır. Toz halde hazırlanan BPN piroteknikleri için bağlayıcı kaplama prosesinde üretim yönteminden kaynaklanan

homojenlik problemleri oluşabilmektedir. Bu durumda bağlayıcı kaplanmamış toz oranı yüksek olabilmekte ve bu oran kalite kontrol basamaklarında fark edilmemektedir. Askeri sistemlerde en az 10 yıl raf ömrü gereksinimi olan piroteknik sistemlerin ömrü, içerisinde kullanılan piroteknik bileşenin bozunma oranına göre belirlenmektedir. Üretim prosesinden kaynaklanabilecek hataların raf ömrü üzerindeki etkisini en aza indirecek piroteknik malzemelerin kullanılması kritik bir tasarım değişkenidir. Yapılan bu çalışmayla, bağlayıcısız veya bağlayıcılı üretilen BPN pirotekniklerinin sızdırmaz ortamda (havadaki nem ve oksijenden etkilenmediği durumda) kullanılmasının ömür açısından uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Deneysel sonuçlar ayrıca, bor (yakıt) oranı değiştirildiğinde bozunma oranının değişmemesi sebebiyle, düşük enerji ve düşük yanma hızı ihtiyacı oluşabilecek farklı sistemlerde (örneğin; hava yastıkları, güdümlü mühimmat yanıtma sistemleri vb.) yakıt oranı değiştirilerek kullanılabilir olduğunu da göstermektedir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında TÜBİTAK SAGE’de piroteknik sistemlerde kullanılan BPN 1 pirotekniğinin ömrünün saptanması için hızlandırılmış yaşlandırma çalışması yapılmıştır. BPN 1 pirotekniği için elde edilen, sıcaklığa bağlı bozunma reaksiyonu hız denklemini kullanarak, ortalama 25 °C’ta 10, 20 ve 30 yıllık depolanma sürelerindeki bozunma oranlarına hızlandırılmış yaşlandırma sıcaklığı olarak seçilen 50 °C’ta sırasıyla 8, 16 ve 24 günde ulaşılacağı hesaplanmıştır. Daha sonra BPN 1 pirotekniği numuneleri 50 °C’ta ilgili sürelerde şartlandırılarak kalorifik değerleri ölçülmüş, yaşlandırılmamış BPN 1 pirotekniğinin kalorifik değeriyle karşılaştırılarak performanslarındaki değişim incelenmiştir. Askeri sistemlerde en az 10 yıl raf ömrü gereksinimi olan piroteknik sistemlerin tasarımları yapılırken, pirotekniğin bozunmasına bağlı performans değişikliklerini tolere edilebilecek seviyede (< %10) tasarım yapılmakta ve performans değişiklikleri tolere edilebilir sınırın dışına çıktığında piroteknik sistemin ömrünü tamamladığı değerlendirilmektedir. BPN 1 pirotekniği ile yapılan hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası elde edilen kalorifik değerlerde önemli bir değişim olmadığı görülmüş olup, BPN 1 pirotekniği hermetik sızdırmazlık koşulları sağlanmış (havadaki nem ve oksijenden etkilenmeyecek) bir piroteknik sistemde kullanıldığında, hizmet ömrünün ortalama 25 °C’taki depolama koşullarında en az 30 yıl olacağı sonucuna varılmıştır.

Literatürde, çeşitli BPN piroteknikleri için yapılan ömür belirleme çalışmalarıyla, pirotekniklerin sızdırmaz ortamda çok uzun yıllar hizmet ömrüne sahip olduğu belirtilmiştir [3, 10]. Tez çalışmasında elde edilen sonuçların literatür ile oldukça uyumlu olduğu, BPN 1 pirotekniğinin uzun yıllar boyunca performansını kaybetmeyeceği ve kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasında askeri sistemlerde kullanılan BPN pirotekniğinin üretim prosesinden kaynaklanabilecek olası bağlayıcı kaplama hatalarının ve farklı tasarım istekleri doğrultusunda bor/potasyum nitrat karışım oranında yapılacak değişikliklerin malzemenin ömrü üzerindeki etkileri incelenmiştir. Böylece BPN pirotekniği kullanılarak geliştirilen ve geliştirilecek olan piroteknik sistemlerin istenilen performans çıktısına (kalorifik değer) bağlı olarak, belirli depolama şartlarında ne kadar süre kullanılabilirliği, ASTM E698-11 standardı (Flynn/Wall/Ozawa Yöntemi) ve hızlandırılmış yaşlandırma çalışmasıyla belirlenerek ülkemiz savunma sanayi araştırma ve geliştirme faaliyetlerine katkı sağlanmıştır.

Daha ileriki çalışmalarda, BPN pirotekniğinin yanma hızı, tepe basıncı, tutuşma enerjisi gibi, kullanıldığı piroteknik sisteme göre kritikliği değişen, diğer performans parametreleri de incelenerek daha kapsamlı bir ömür bilgisine ulaşılması planlanmaktadır. Ayrıca, sızdırmazlık koşullarının sağlanamadığı piroteknik sistemler için nem ve oksijen ortamının bozunma kinetiğine ve ömrüne etkisinin de çalışılması hedeflenmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Dr. N. Davies, Pyrotechnics Handbook, Cranfield University, Defence Colleague, England, 2013.
- [2] ASTM E698-11 Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method.
- [3] K. S. Lai, Boron Potassium Nitrate (BKNO<sub>3</sub>) Aging Study, 34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Cleveland, 1998.
- [4] Dr. Herbert Ellern, Military and Civilian Pyrotechnics, Chemical Publishing Company Inc., New York, 1968.
- [5] Ji-Hoon Ryu, Jun-Ho Yang and Jack J. Yoh, Scientific Reports, 9 (2019).
- [6] Abdullah Ulaş, Grant A. Risha and Kenneth K. Kuo, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 31 (2006) 311-317.
- [7] Highly Reliable Solutions: Pyrotechnic Systems, Defence Turkey, 15 (2021).
- [8] Junwoo Lee TK, Seung Un Ryu, Kyoungwon Choi, Gil Hwan Ahn, Jong Gyu Paik, Byungtae Ryu, Taiho Park and Yong Sun Won, Scientific Reports, 8 (2018).
- [9] Suzan Koç FEK, Abdullah Ulaş, Ballistic Performance of BPN Igniter Compositions Containing Micron- and Nano-Sized Boron Particles, 53rd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Atlanta, 2017.
- [10] Beat Berger, Heinz Brechbühl and Wim de Klerk, Shelf Life Prediction of A Rocket Motor Igniter.
- [11] Dayu Ding, The Science and Technology of Energetic Materials, 67 (2005) 23-27.
- [12] NASA SP-8051 N, Solid Rocket Motor Igniters, 1971.
- [13] MIL-P-46994B, Military Specification of Pellets/Granules Boron/Potassium Nitrate, 1982.
- [14] Beat Berger, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 30 (2005) 27-35.
- [15] <https://www.intertek.com/analysis/dsc/> (Erişim Tarihi:03.08.2021).
- [16] <https://www.hitachihightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dta.html> (Erişim Tarihi:03.08.2021).
- [17] <https://www.hitachihightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/tg.html> (Erişim Tarihi:03.08.2021).
- [18] Chaozhen Li, Nan Yan, Yaokun Ye, Zhixing Lv, Xiang He, , Jinhong Huang and Nan Zhang, Applied Science. 9 (2019).

- [19] Eli S. Freeman, *J Am Chem Soc*, 79 (1957) 838-842.
- [20] A. Eslami, S.G. Hosseini and S.M. Pourmortazavi, *Fuel*, 87 (2008) 3339-3343.
- [21] Beat Vogelsanger, *Chimia*, 58 (2004) 401-408.
- [22] Beat Vogelsanger, Bruno Ossola, Ulrich Schädeli, Dominik Antenen and Kurt Ryf, *Ballistic Shelf Life of Propellants for Medium and Small Calibre Ammunition – Influence of Deterrent Diffusion and Nitrocellulose Degradation*, 19th International Symposium of Ballistics, Interlaken, Switzerland, 2001.
- [23] Juyoung Oh, Seung-gyo Jang and Jack J. Yoh, *The Changes of Thermodynamic Reactions of a NASA Standard Initiator Due to Hygrothermal Aging*, 27th ICDERS, China, 2019.
- [24] J. H. Flynn, *Journal of Thermal Analysis*, 27 (1983) 95-102.
- [25] Ugur Özveren and Z. Sibel Özdoğan, *Biomass and Bioenergy*, 58 (2013) 168-179.
- [26] C. Popescu, *Thermochimica Acta*, 285 (1996) 309-323.
- [27] A. Alkan, *Determination of Thermal Decomposition Kinetics for Fe/KClO<sub>4</sub> Binary Mixtures Utilizing Analytical and Numerical Methods*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2018.
- [28] ASTM E2890-12 Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials by Differential Scanning Calorimetry Using the Kissinger Method
- [29] S. Brown, E.L.Charsley, *Thermochim Acta*, 401 (2003) 53-61.
- [30] Zaheer-ud-din Babar and Abdul Qadeer Malik, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21 (2017) 262-269.
- [31] W. de Klerk, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80 (2005) 529-536.
- [32] Suzan Koç, Funda Eroğul and H. Tuğrul Tinaztepe, *Accelerated Aging Study For MTV Ignition Charges*, 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Denver, Colorado, 2009.
- [33] W. P. C. de Klerk, W. Colpa and P. J. van Ekeren, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85 (2006) 203-207.
- [34] Ruth Tunnell, Roz Dale, Ian King and Dave Tod, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131 (2017) 379-395.
- [35] İ. Kızılırmak, *Bor Potasyum Nitrat Piroteknik Üretimi ve Lazer ile Ateşlenme Karakteristiğinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2019.

## EKLER

### EK 1 – ASTM E 698-11 Standardı Düzeltme Faktörü Tablosu



TABLE X2.2 Values of  $X = E/RT$  and  $D^A$

$X = E/RT$	$D$	$X = E/RT$	$D$
5	1.4000	40	1.0500
6	1.3333	41	1.0488
7	1.2857	42	1.0476
8	1.2500	43	1.0465
9	1.2222	44	1.0455
10	1.2000	45	1.0444
11	1.1818	46	1.0435
12	1.1667	47	1.0426
13	1.1538	48	1.0417
14	1.1429	49	1.0408
15	1.1333	50	1.0400
16	1.1250	51	1.0392
17	1.1176	52	1.0385
18	1.1111	53	1.0377
19	1.1053	54	1.0370
20	1.1000	55	1.0364
21	1.0952	56	1.0357
22	1.0909	57	1.0351
23	1.0870	58	1.0345
24	1.0833	59	1.0339
25	1.0800	60	1.0333
26	1.0769	61	1.0328
27	1.0741	62	1.0323
28	1.0714	63	1.0317
29	1.0690	64	1.0312
30	1.0667	65	1.0308
31	1.0645	66	1.0303
32	1.0625	67	1.0299
33	1.0606	68	1.0294
34	1.0588	69	1.0290
35	1.0571	70	1.0286
36	1.0556	71	1.0282
37	1.0541	72	1.0278
38	1.0526	73	1.0274
39	1.0513	74	1.0270

<sup>A</sup>  $D = -d \ln \rho(x)/dx$ , assuming  $\rho(x) = (x+2)^{-1}(x^{-1})(e^{-x})$  (5).

## EK 2 – Yaşlandırılmamış BPN Piroteknikleri için Elde Edilen Kalorifik Değerler

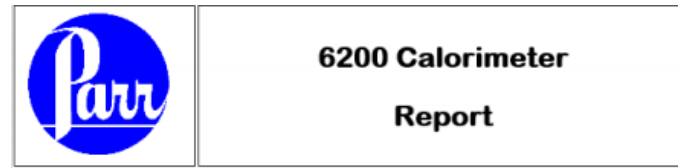
- BPN 1 Pirotekniği



<b>Sample ID:</b>	<b>601117.20.0825.1</b>	<b>Mode:</b>	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	06/29/20 11:39:38
Sample Weight:	0.5038	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	14.8000	<b>EE Value:</b>	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	29.9964	Initial Temp.:	24.5663
Temperature Rise:	0.3690		
		<b>Gross Heat:</b>	1702.3031 cal/g




<b>Sample ID:</b>	<b>601117.20.0825.2</b>	<b>Mode:</b>	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	06/29/20 11:55:20
Sample Weight:	0.5039	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	14.2000	<b>EE Value:</b>	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	30.0165	Initial Temp.:	24.2500
Temperature Rise:	0.3684		
		<b>Gross Heat:</b>	1700.5446 cal/g




<b>Sample ID:</b>	<b>601117.20.0825.3</b>	<b>Mode:</b>	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	06/29/20 12:38:37
Sample Weight:	0.5064	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	19.2000	<b>EE Value:</b>	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	30.0109	Initial Temp.:	24.2460
Temperature Rise:	0.3731		
		<b>Gross Heat:</b>	1703.9890 cal/g


- BPN 2 Pirotekniği

	<b>6200 Calorimeter Report</b>
---	------------------------------------

Sample ID:	601117.21.0194.1	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	02/09/21 14:22:10
Sample Weight:	0.5062	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	8.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	30.0010	Initial Temp.:	24.0121
Temperature Rise:	0.3696		
		Gross Heat:	1710.5634 cal/g

	<b>6200 Calorimeter Report</b>
--	------------------------------------

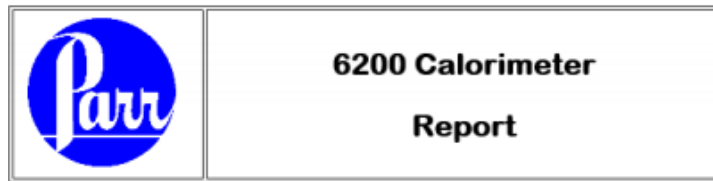
Sample ID:	601117.21.0194.2	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	02/09/21 14:35:22
Sample Weight:	0.5059	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	10.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	29.9994	Initial Temp.:	24.0800
Temperature Rise:	0.3707		
		Gross Heat:	1712.8011 cal/g

	<b>6200 Calorimeter Report</b>
---	------------------------------------

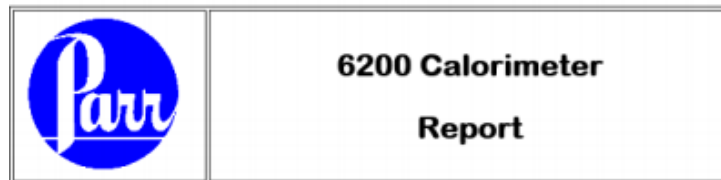
Sample ID:	601117.21.0194.3	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	02/09/21 14:49:10
Sample Weight:	0.5061	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	10.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	29.9989	Initial Temp.:	24.1150
Temperature Rise:	0.3702		
		Gross Heat:	1709.6458 cal/g



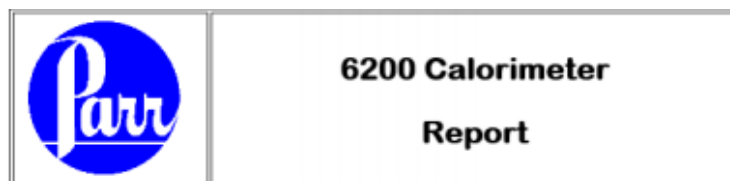
- BPN 3 Pirotekniği



<b>Sample ID:</b>	601117.21.0193.2	<b>Mode:</b>	Determination
<b>Type:</b>	Preliminary	<b>Date/Time:</b>	02/12/21 10:02:26
<b>Sample Weight:</b>	0.5173	<b>Method:</b>	Dynamic
<b>Spike Weight:</b>	0.0000	<b>Bomb ID:</b>	1
<b>Fuse:</b>	15.0000	<b>EE Value:</b>	2364.5154
<b>Acid:</b>	0.0000	<b>Sulfur:</b>	0.0000
<b>Jacket Temperature:</b>	30.0023	<b>Initial Temp.:</b>	24.2856
<b>Temperature Rise:</b>	0.3676		
		<b>Gross Heat:</b>	1651.1813 cal/g





<b>Sample ID:</b>	601117.21.0193.3	<b>Mode:</b>	Determination
<b>Type:</b>	Preliminary	<b>Date/Time:</b>	02/12/21 10:17:50
<b>Sample Weight:</b>	0.5131	<b>Method:</b>	Dynamic
<b>Spike Weight:</b>	0.0000	<b>Bomb ID:</b>	1
<b>Fuse:</b>	15.0000	<b>EE Value:</b>	2364.5154
<b>Acid:</b>	0.0000	<b>Sulfur:</b>	0.0000
<b>Jacket Temperature:</b>	30.0044	<b>Initial Temp.:</b>	24.2190
<b>Temperature Rise:</b>	0.3645		
		<b>Gross Heat:</b>	1650.4543 cal/g




<b>Sample ID:</b>	601117.21.0193.5	<b>Mode:</b>	Determination
<b>Type:</b>	Preliminary	<b>Date/Time:</b>	02/12/21 10:35:48
<b>Sample Weight:</b>	0.5123	<b>Method:</b>	Dynamic
<b>Spike Weight:</b>	0.0000	<b>Bomb ID:</b>	1
<b>Fuse:</b>	15.0000	<b>EE Value:</b>	2364.5154
<b>Acid:</b>	0.0000	<b>Sulfur:</b>	0.0000
<b>Jacket Temperature:</b>	30.0035	<b>Initial Temp.:</b>	24.2445
<b>Temperature Rise:</b>	0.3643		
		<b>Gross Heat:</b>	1652.2794 cal/g

- BPN 4 Pirotekniği

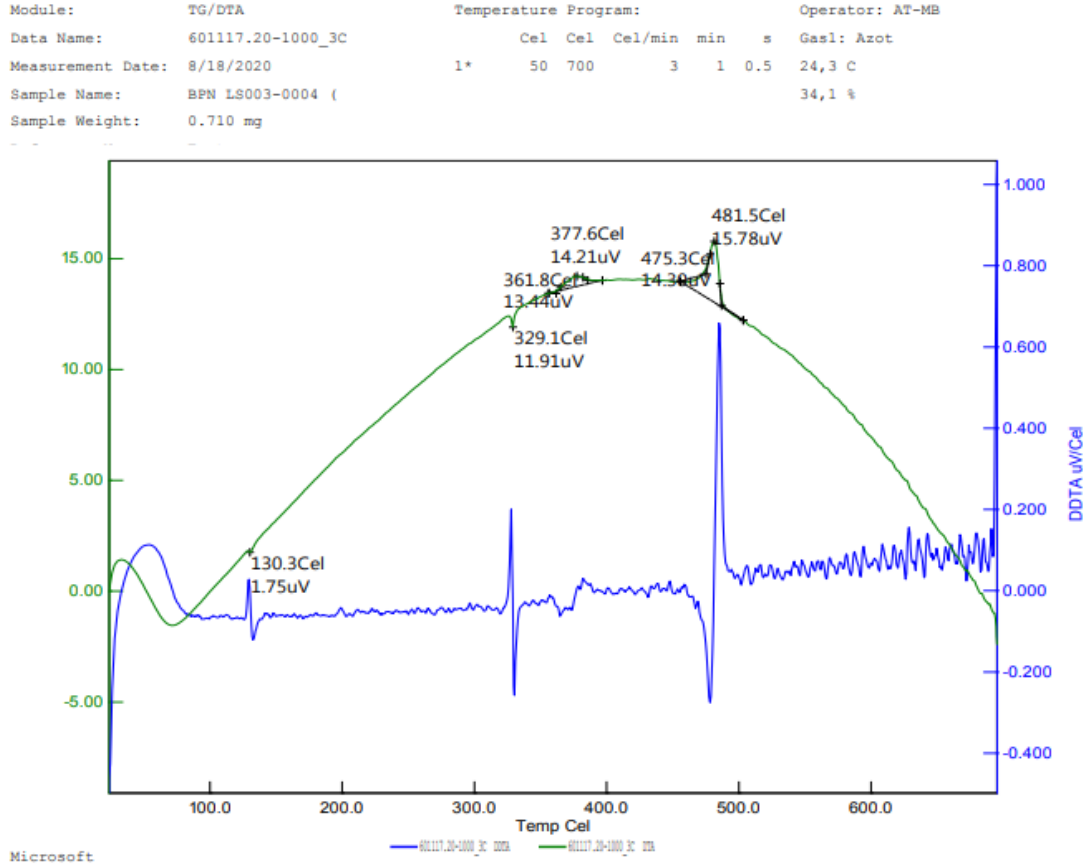
	<b>6200 Calorimeter Report</b>		
Sample ID:	601117.21.0191.2	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	02/09/21 15:28:43
Sample Weight:	0.5050	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	11.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	29.9974	Initial Temp.:	24.1401
Temperature Rise:	0.3629		
		Gross Heat:	1677.5300 cal/g

	<b>6200 Calorimeter Report</b>		
Sample ID:	601117.21.0191.3	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	02/09/21 15:45:06
Sample Weight:	0.5037	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	18.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	29.9979	Initial Temp.:	24.2121
Temperature Rise:	0.3662		
		Gross Heat:	1683.4475 cal/g

	<b>6200 Calorimeter Report</b>		
Sample ID:	601117.21.0191.4	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	02/09/21 15:59:42
Sample Weight:	0.5084	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	15.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	30.0059	Initial Temp.:	24.2940
Temperature Rise:	0.3666		
		Gross Heat:	1675.2882 cal/g

## EK 3 – BPN 1 Piroteknği için Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen Termal Analiz (DTA) Sonuçları

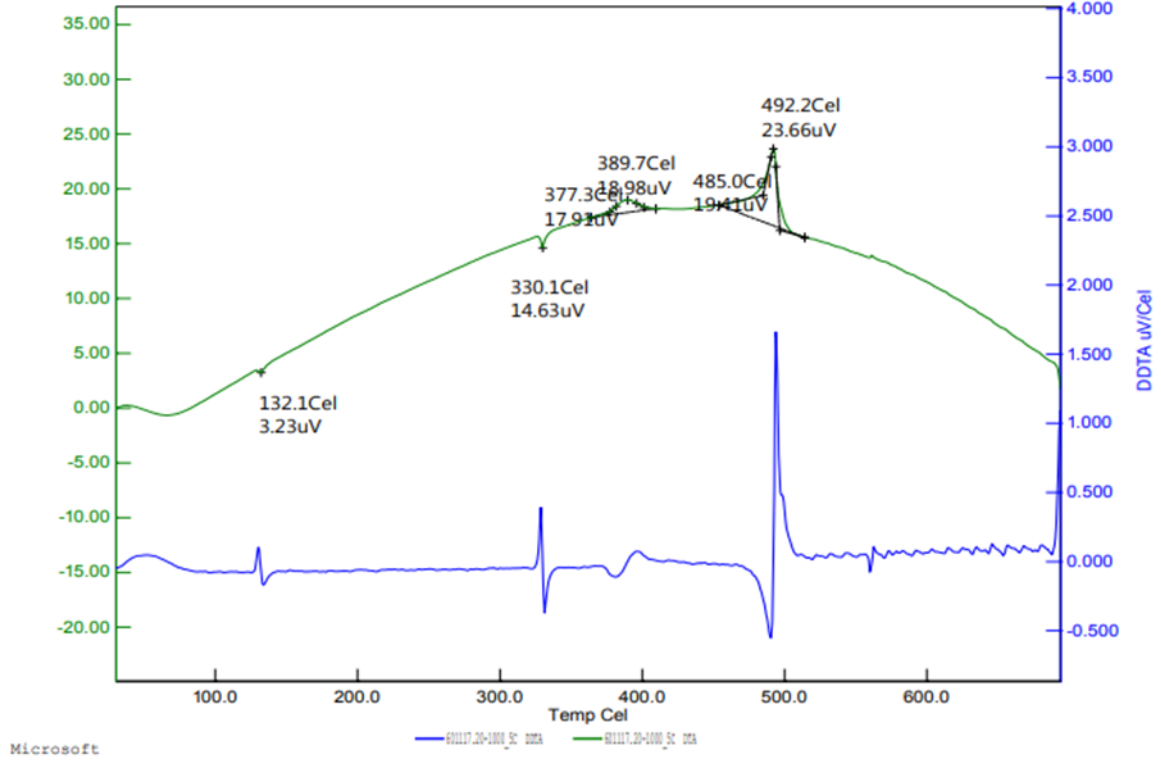
- EK 3-a Tarama Hızı: 3 K/dk



Şekil EK 3-a. BPN 1 Piroteknği için 3 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DTA Sonuçları

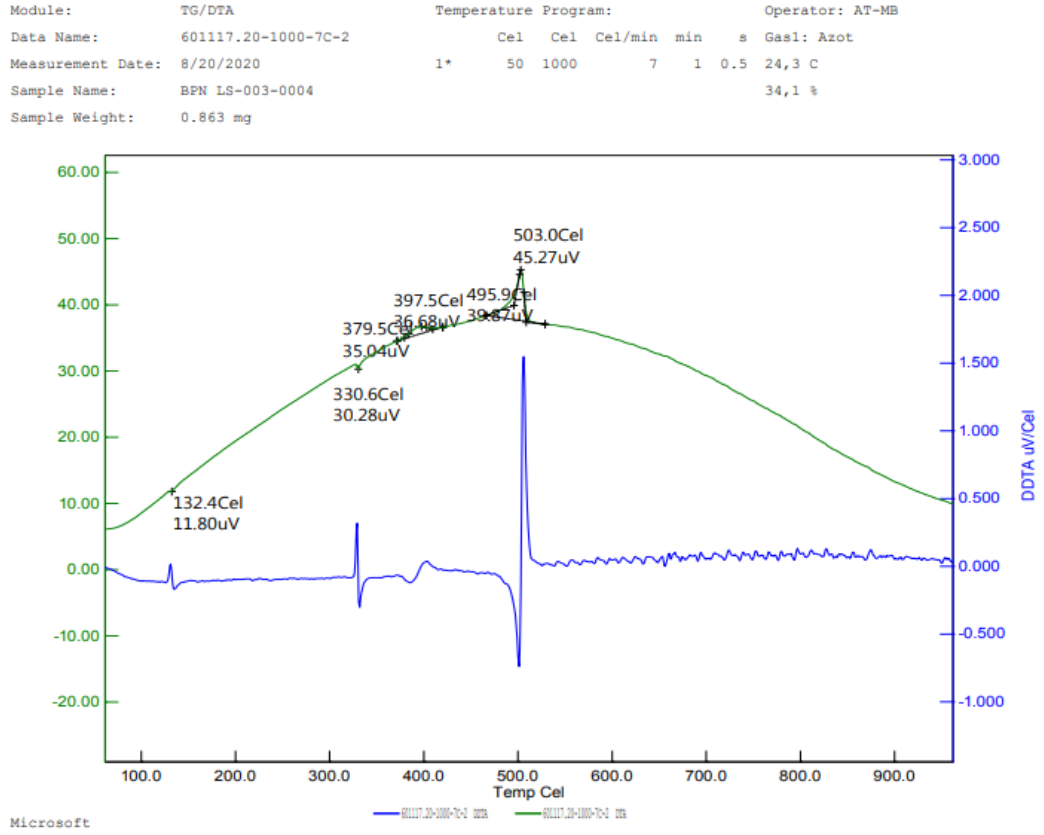
- EK 3-b Tarama Hızı: 5 K/dk

Module: TG/DTA Temperature Program: Operator: AT-MB  
 Data Name: 601117.20-1000\_5C Cel Cel Cel/min min s Gas1: Azot  
 Measurement Date: 8/17/2020 1\* 50 700 5 1 0.5 24,3 C  
 Sample Name: BPN LS003-0004 34,1 %  
 Sample Weight: 1.189 mg



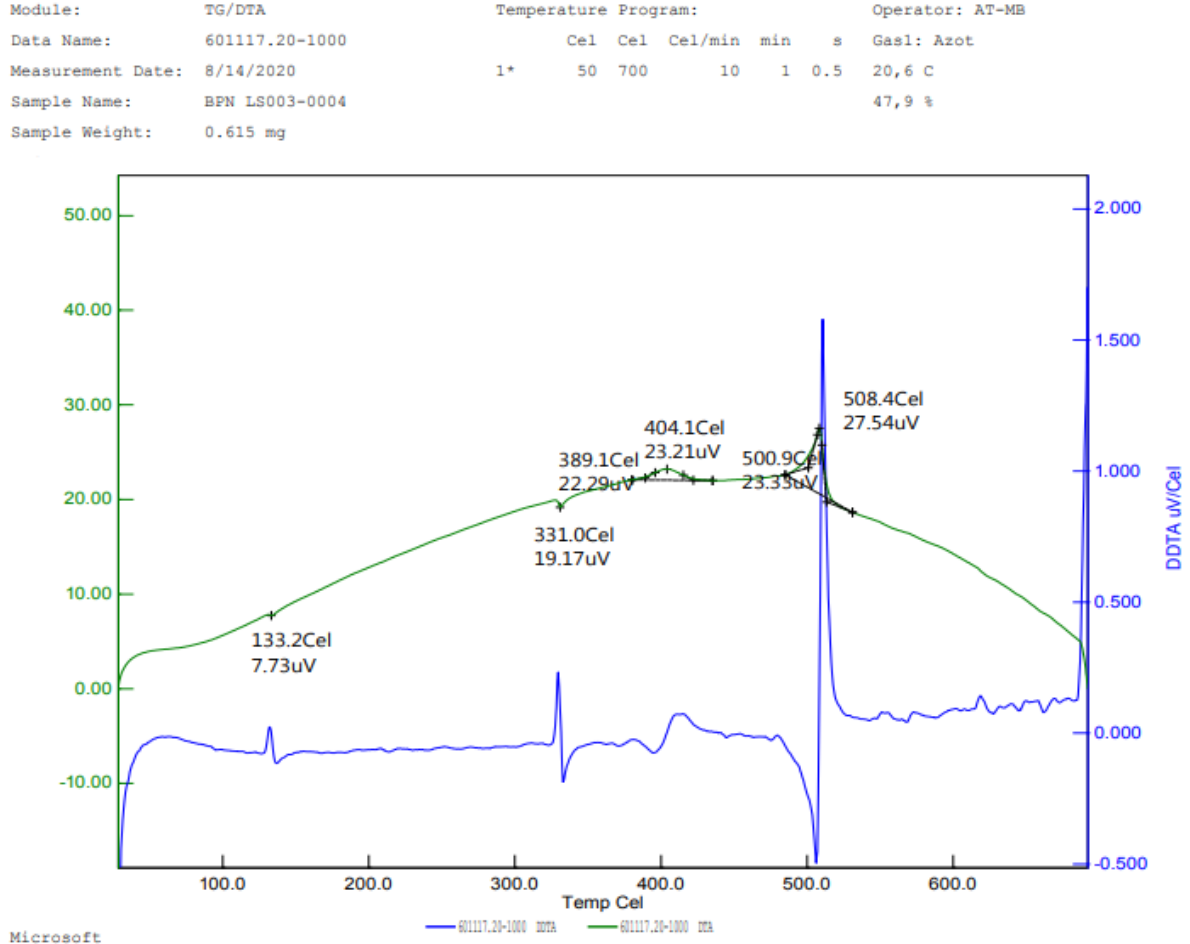
Şekil EK 3-b. BPN 1 Pirotekniği için 5 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DTA Sonuçları

- EK 3-c Tarama Hızı: 7 K/dk



Şekil EK 3-c. BPN 1 Pirotekniği için 7 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DTA Sonuçları

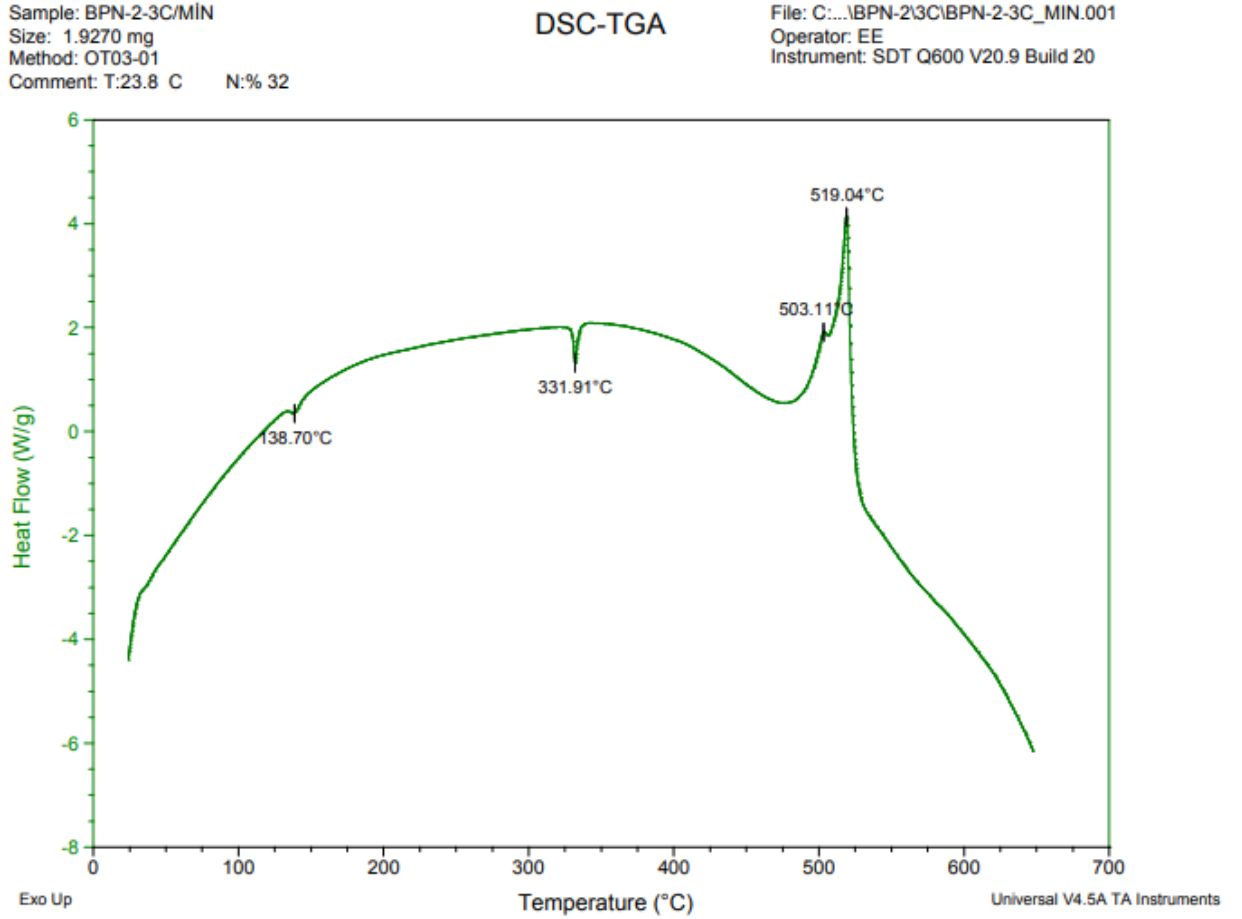
- EK 3-d Tarama Hızı: 10 K/dk



Şekil EK 3-d. BPN 1 Piroteknîği için 10K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DTA Sonuçları

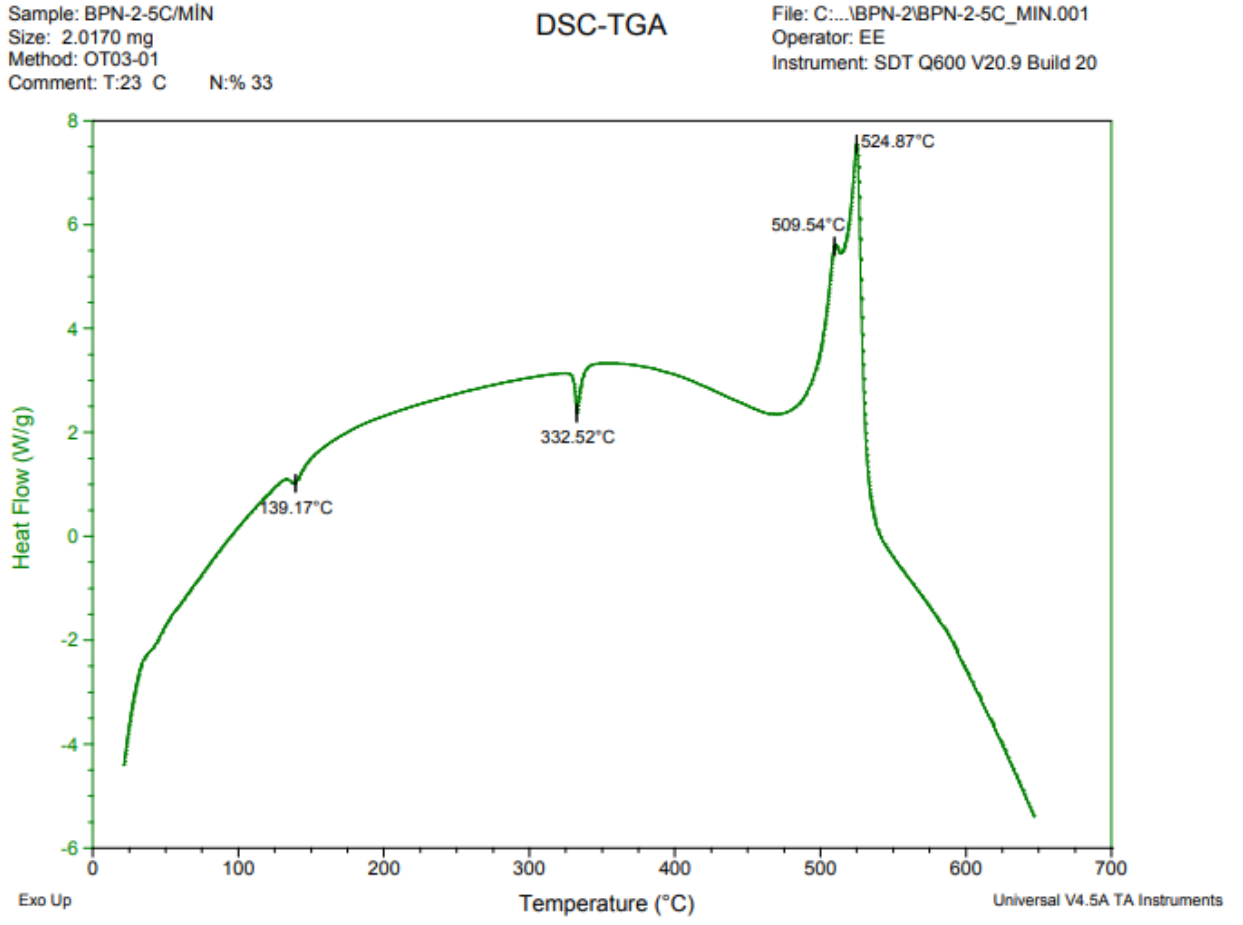
## EK 4 – BPN 2 Piroteknği için Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen Termal Analiz (DSC) Sonuçları

- EK 4-a Tarama Hızı: 3 K/dk



Şekil EK 4-a. BPN 2 Piroteknği için 3 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

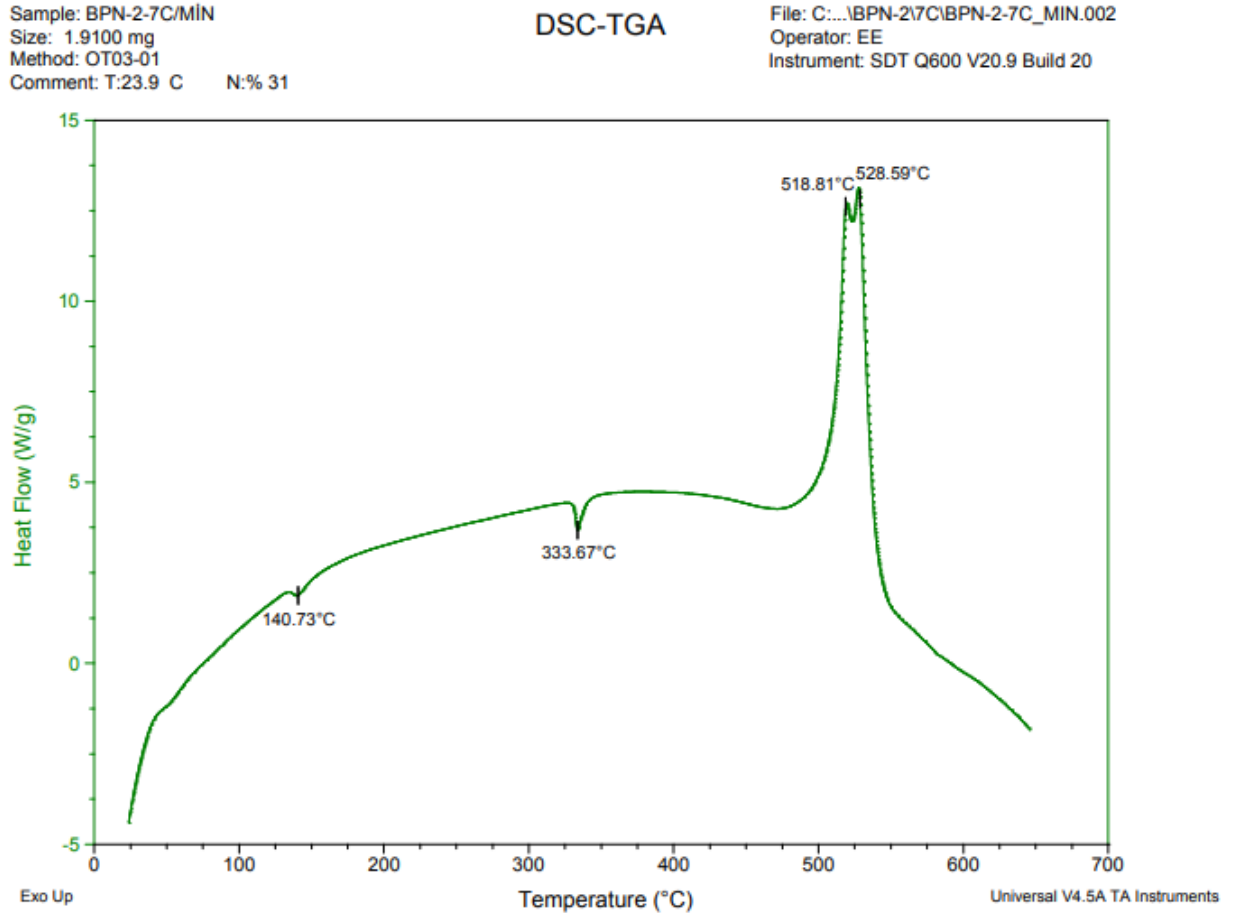
- EK 4-b Tarama Hızı: 5 K/dk



Şekil EK 4-b. BPN 2 Piroteknîği için 5 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

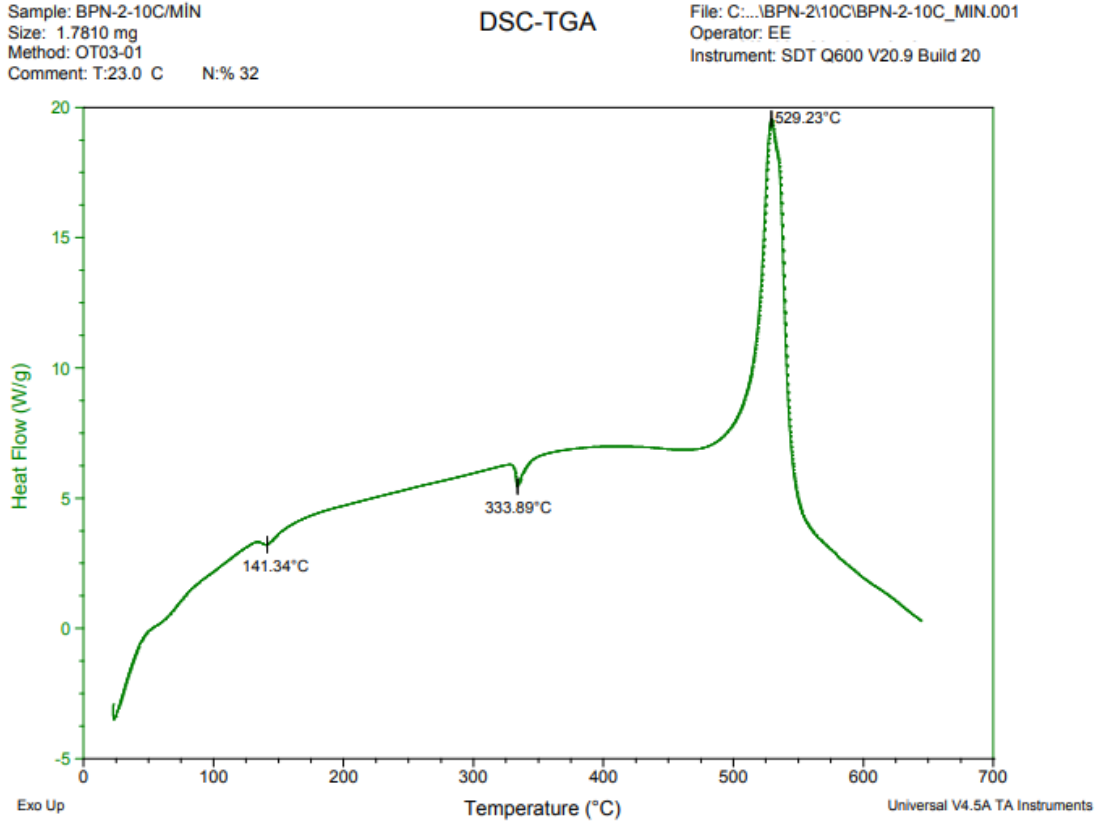


- EK 4-c Tarama Hızı: 7 K/dk



Şekil EK 4-c. BPN 2 Pirotekniği için 7 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

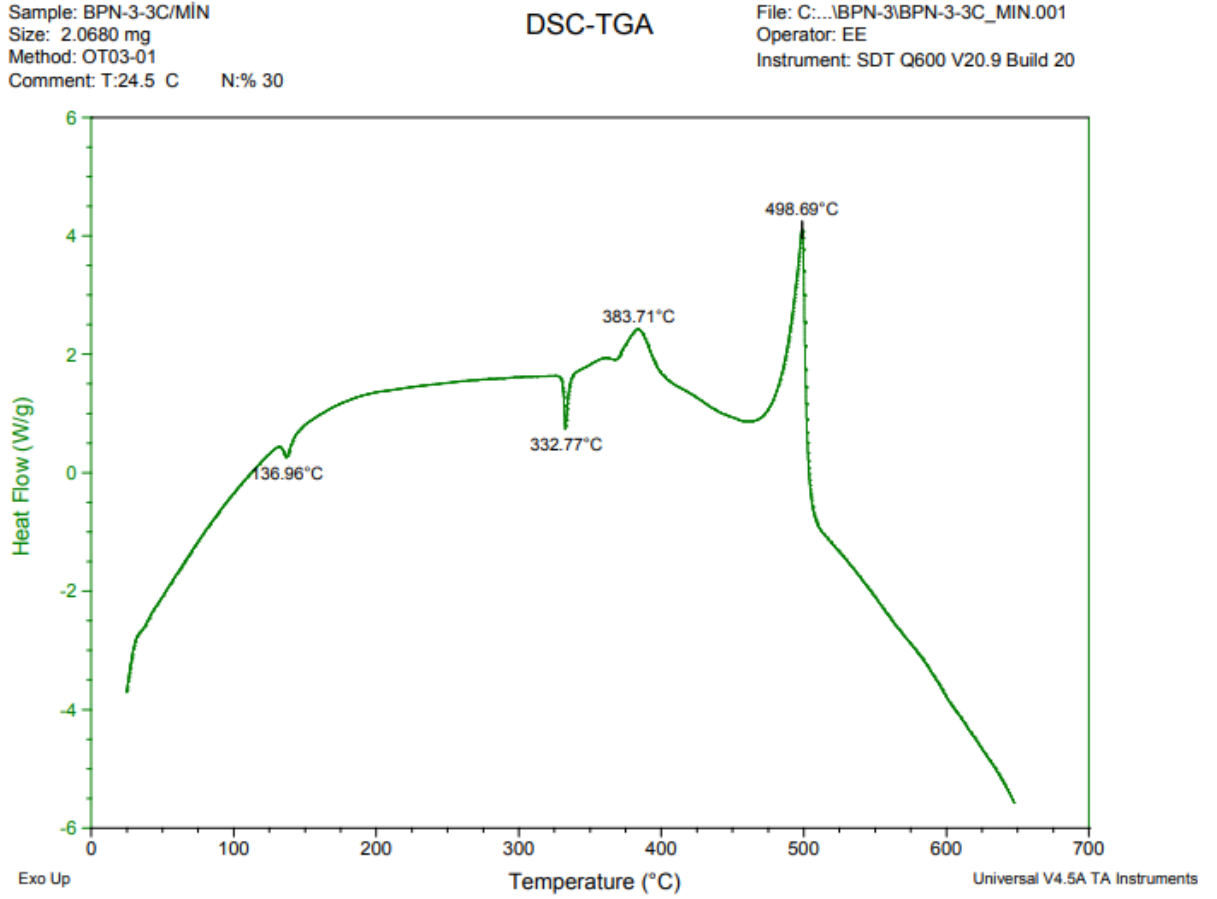
- EK 4-d Tarama Hızı: 10 K/dk



Şekil EK 4-d. BPN 2 Pirotekniği için 10 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

## EK 5 – BPN 3 Pirotekniği için Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen Termal Analiz (DSC) Sonuçları

- EK 5-a Tarama Hızı: 3 K/dk



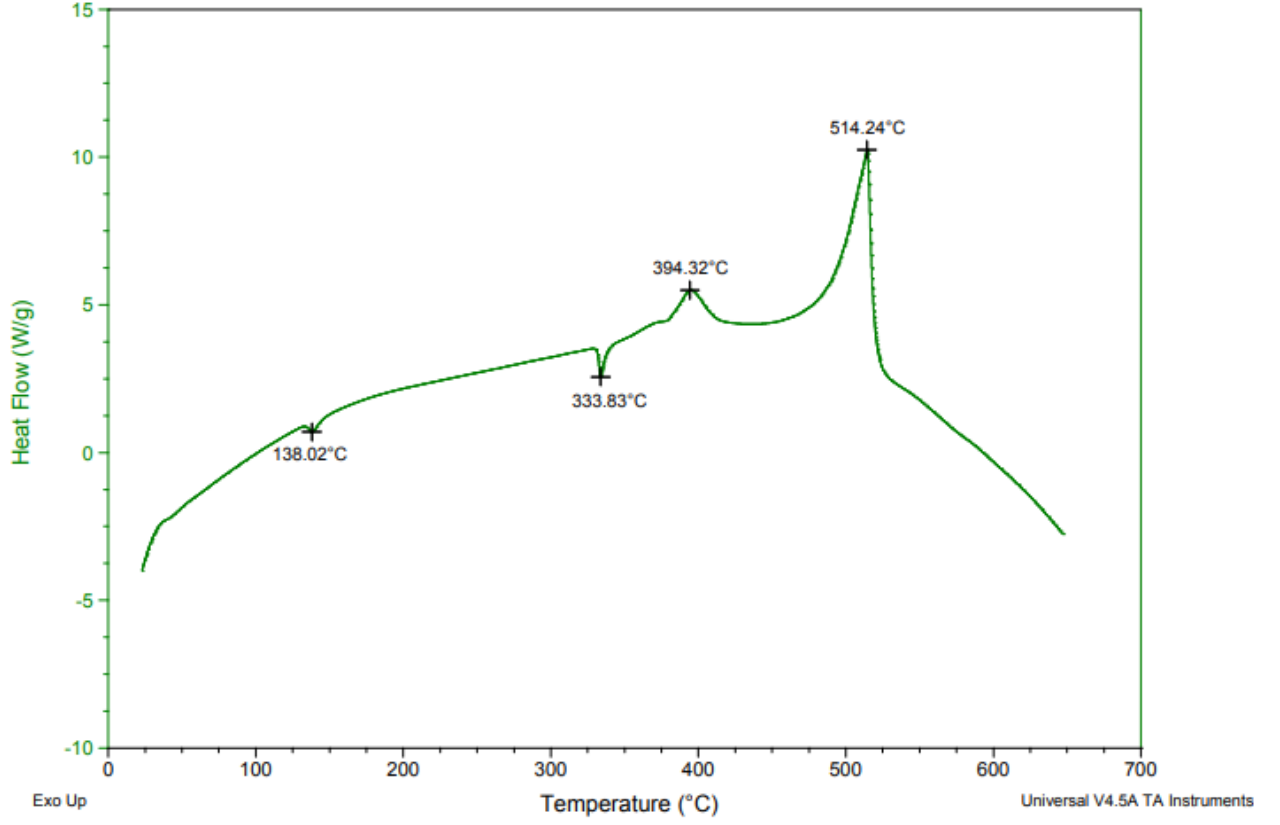
Şekil EK 5-a. BPN 3 Pirotekniği için 3 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

- EK 5-b Tarama Hızı: 5 K/dk

Sample: BPN-3-5C  
Size: 2.1620 mg  
Method: KAPSULLEME  
Comment: T:22,8 C N:% 25

### DSC-TGA

File: C:\...BPN-3\BPN-3-5C.001  
Operator: EE  
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



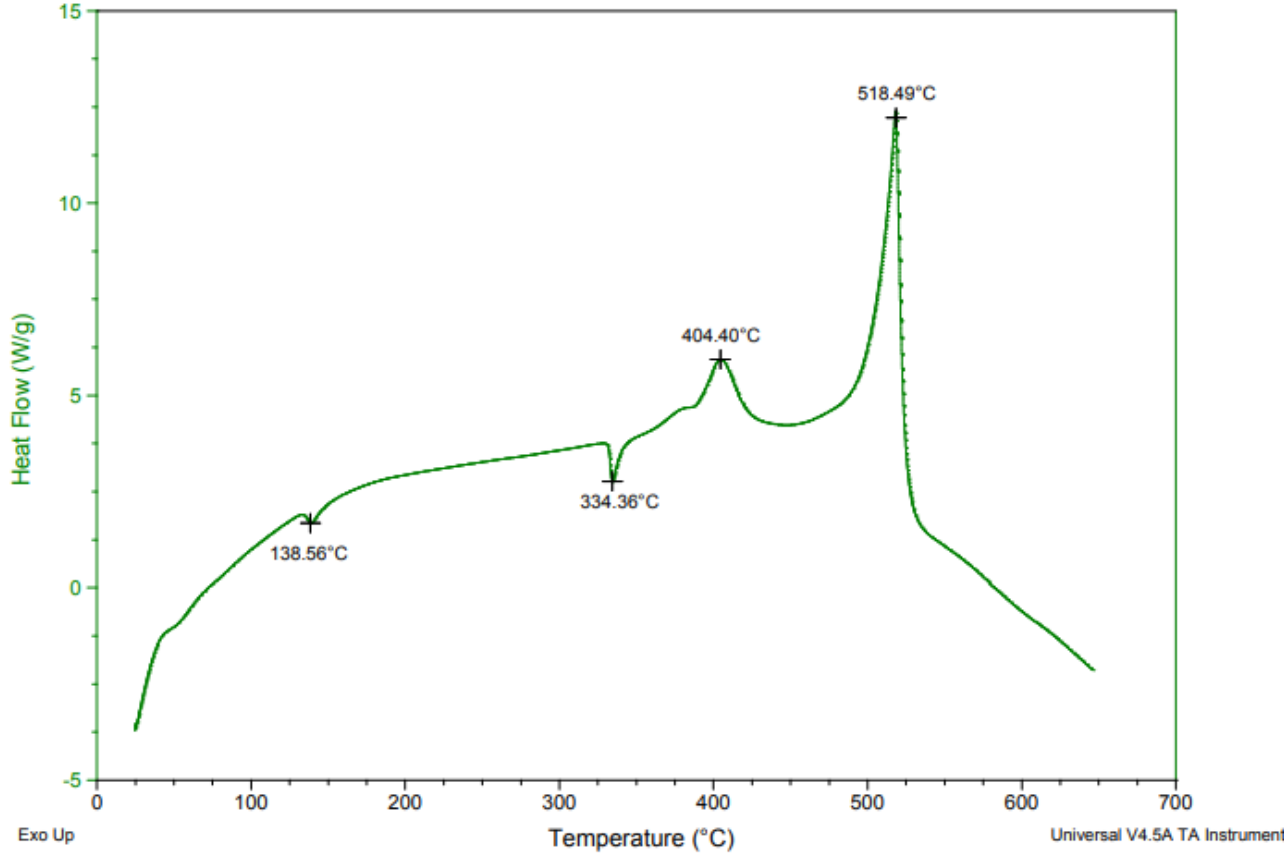
Şekil EK 5-b. BPN 3 Pirotekniği için 5 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

- EK 5-c Tarama Hızı: 7 K/dk

Sample: BPN-3-7C/MIN  
Size: 1.9620 mg  
Method: OT03-01  
Comment: T:24.8 C N:% 30

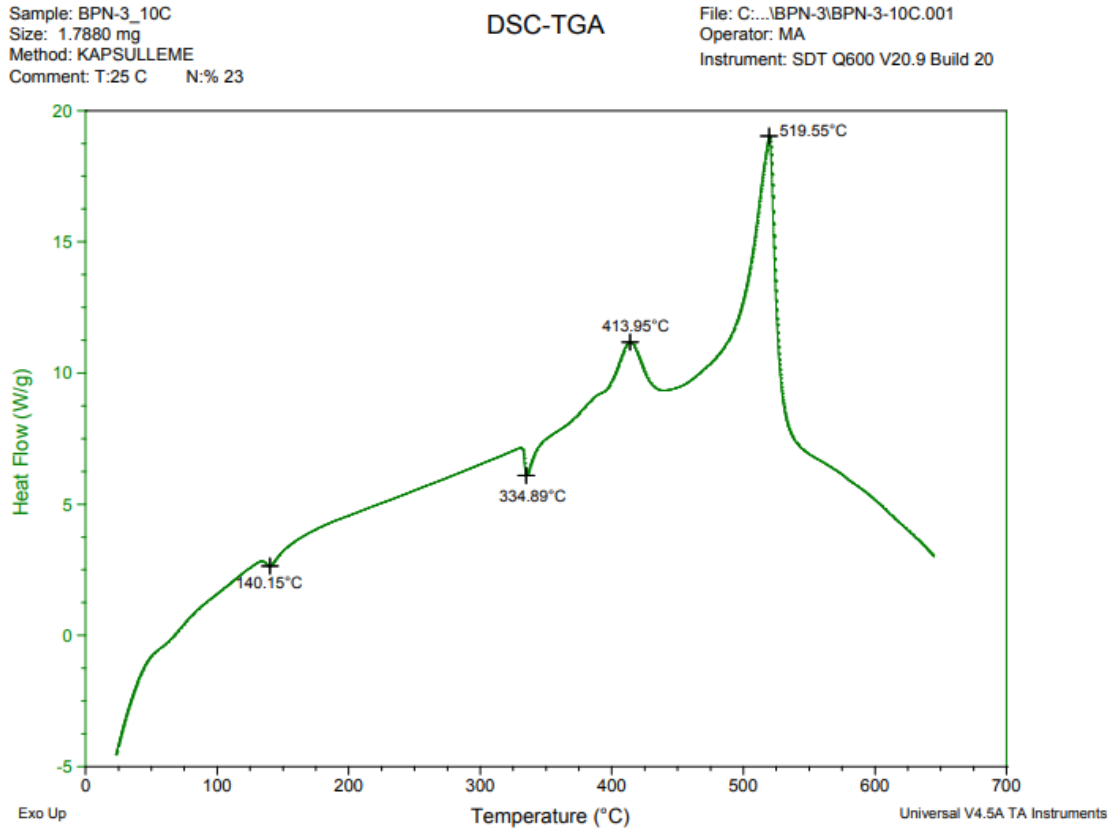
DSC-TGA

File: C:\...BPN-3\BPN-3-7C\_MIN.001  
Operator: EE  
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Şekil EK 5-c. BPN 3 Pirotekniği için 7 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

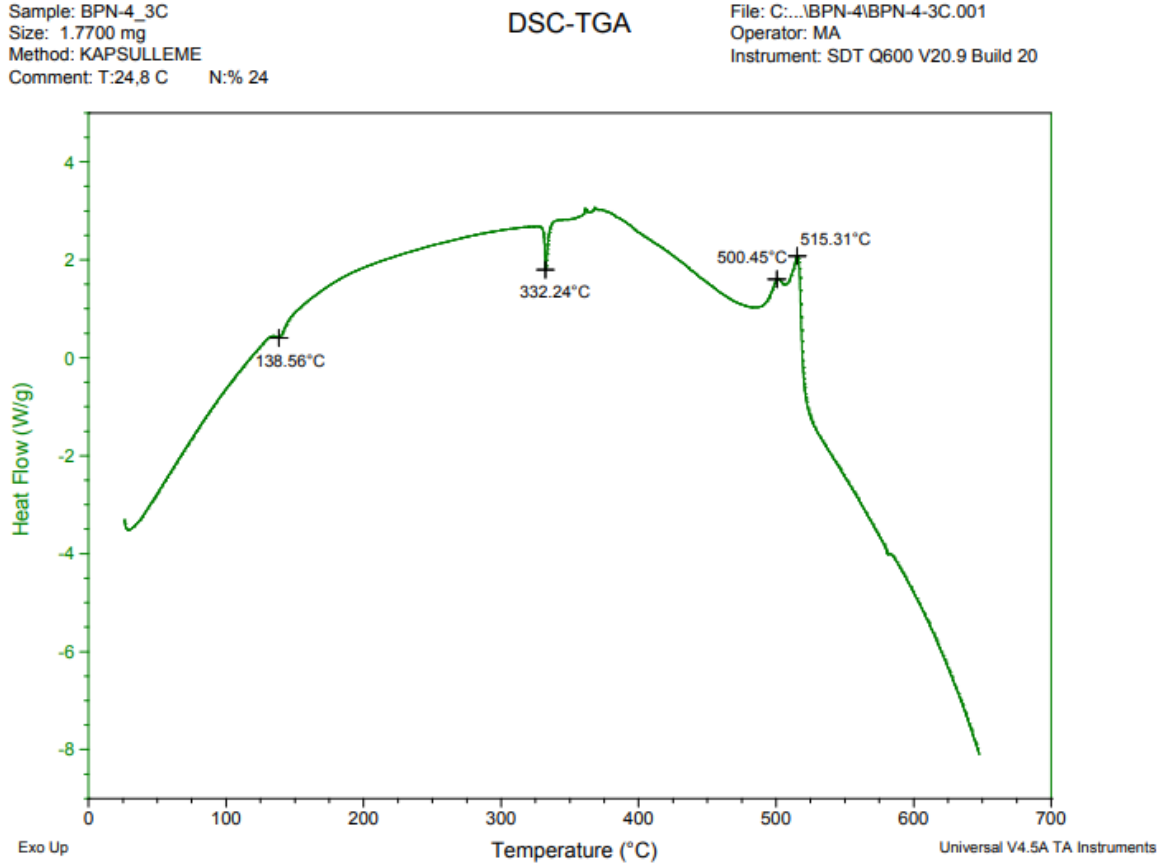
- EK 5-d Tarama Hızı: 10 K/dk



Şekil EK 5-d. BPN 3 Pirotekniği için 10 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

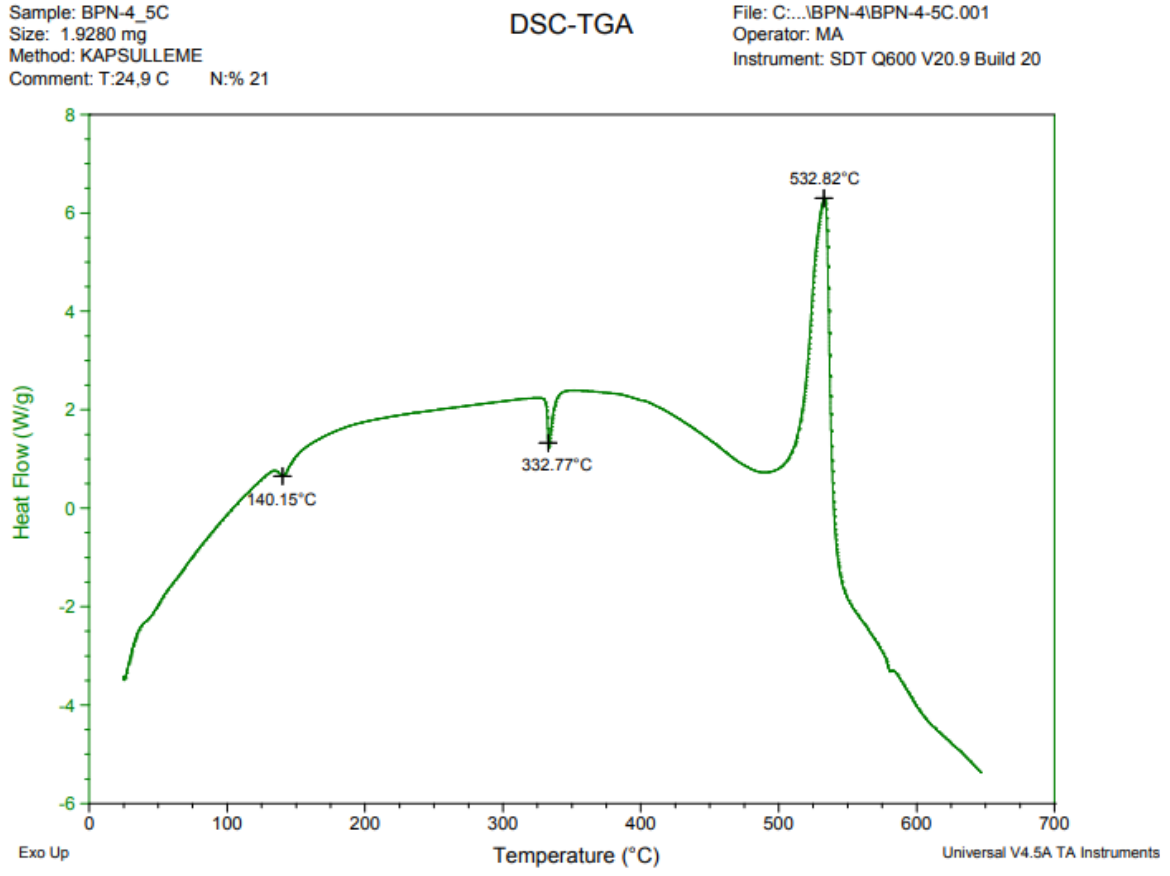
## EK 6 – BPN 4 Piroteknği için Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen Termal Analiz (DSC) Sonuçları

- EK 6-a Tarama Hızı: 3 K/dk



Şekil EK 6-a. BPN 4 Piroteknği için 3 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

- EK 6-b Tarama Hızı: 5 K/dk



Şekil EK 6-b. BPN 4 Piroteknîği için 5 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

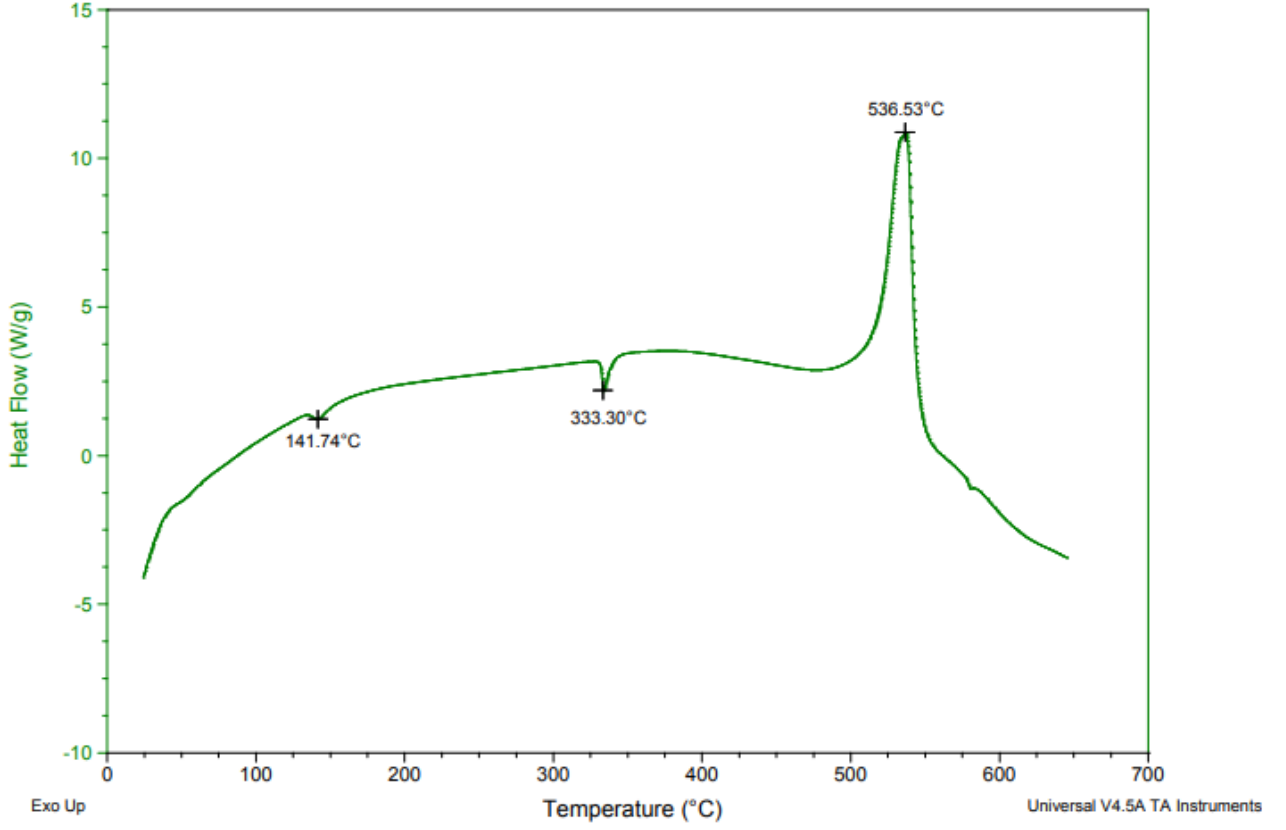


- EK 6-c Tarama Hızı: 7 K/dk

Sample: BPN-4\_7C  
Size: 1.9090 mg  
Method: KAPSULLEME  
Comment: T:24,6 C N:% 20

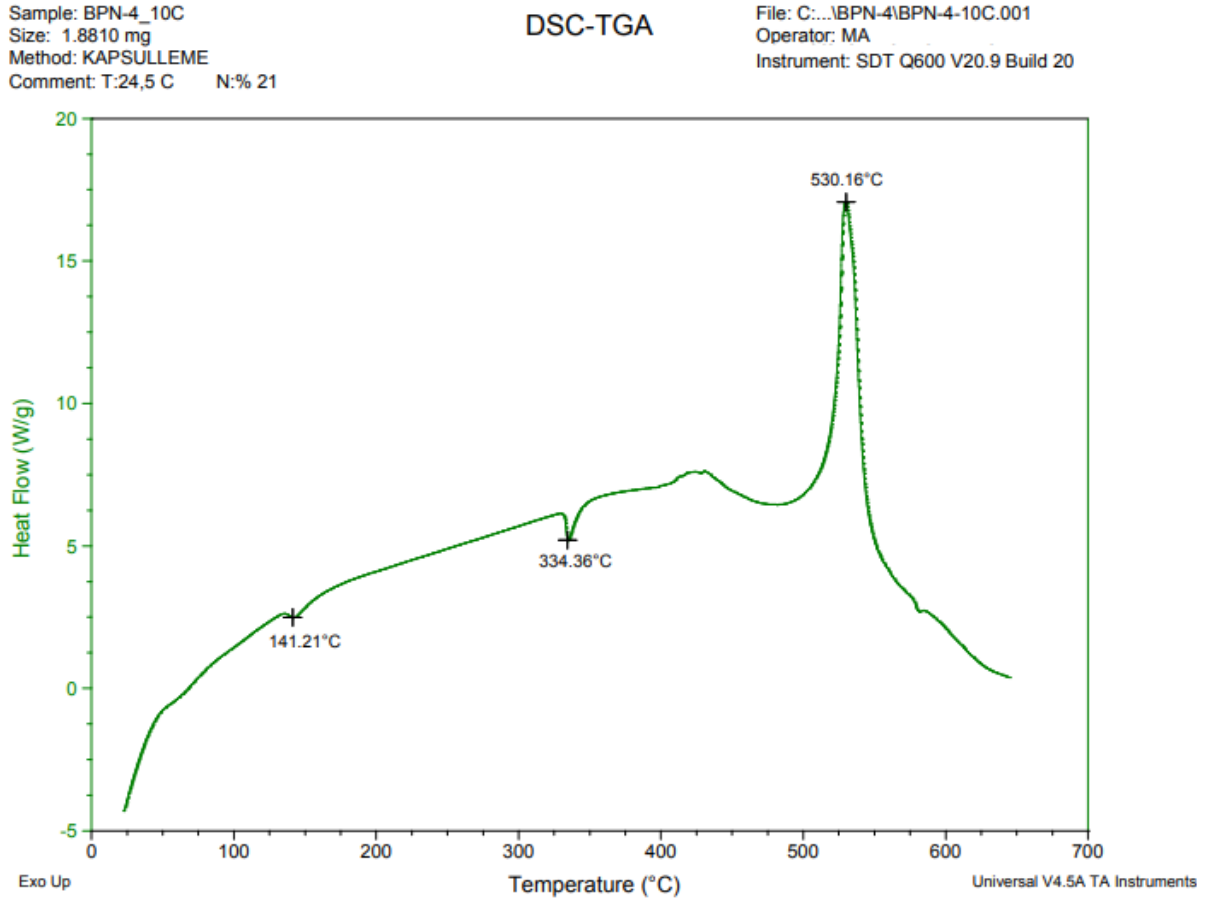
DSC-TGA

File: C:\...BPN-4\BPN-4-7C.001  
Operator: MA  
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



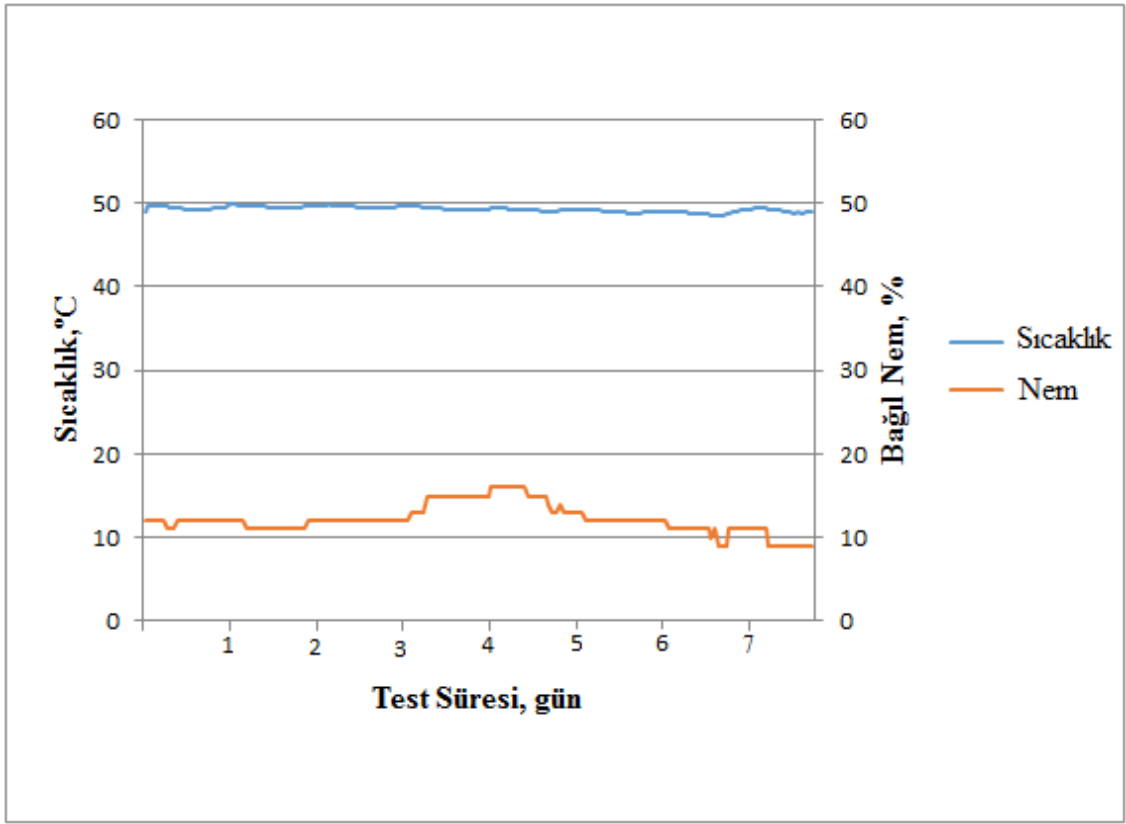
Şekil EK 6-c. BPN 4 Pirotekniği için 7 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

- EK 6-d Tarama Hızı: 10 K/dk



Şekil EK 6-d. BPN 4 Pirotekniği için 10 K/dk Tarama Hızında Elde Edilen DSC Sonuçları

**EK 7– Hızlandırılmış Yaşlandırma Test Düzenğinde Zamana Bağlı Sıcaklık-Nem Değişimi**



Şekil EK-7 Hızlandırılmış Yaşlandırma Test Düzenğinde Zamana Bağlı Elde Edilen Sıcaklık-Nem Değerleri

## EK 8 – Hızlandırılmış Yaşlandırma Çalışması Sonrası BPN 1 Piroteknigi için Elde Edilen Kalorifik Değerler

- 50 °C'ta 8 Gün Şartlandırılmış BPN 1 Piroteknigi



Sample ID:	601117.20.1295.1	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	10/06/20 16:44:11
Sample Weight:	0.5070	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	16.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	29.9939	Initial Temp.:	24.0699
Temperature Rise:	0.3641		
		Gross Heat:	1666.6132 cal/g

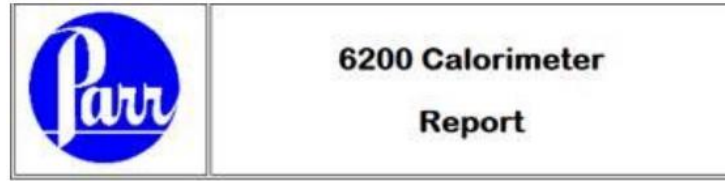


Sample ID:	601117.20.1295.2	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	10/06/20 16:57:33
Sample Weight:	0.5003	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	14.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	30.0008	Initial Temp.:	23.8048
Temperature Rise:	0.3580		
		Gross Heat:	1664.2117 cal/g

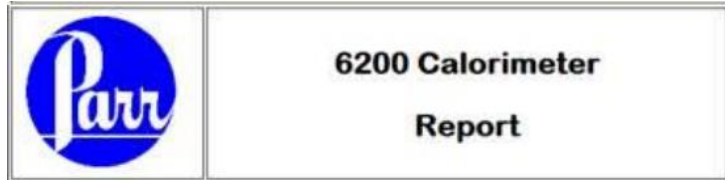


Sample ID:	601117.20.1295.3	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	10/06/20 17:13:31
Sample Weight:	0.5009	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	20.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	30.0014	Initial Temp.:	23.8221
Temperature Rise:	0.3620		
		Gross Heat:	1668.8704 cal/g

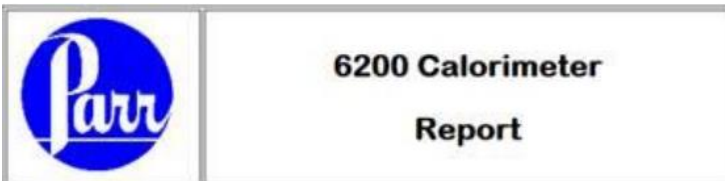
- 50 °C'ta 16 Gün Şartlandırılmış BPN 1 Pirotekniği



<b>Sample ID:</b>	601117.20.1362.2	<b>Mode:</b>	Determination
Type:	Preliminary	<b>Date/Time:</b>	10/14/20 17:03:59
Sample Weight:	0.5041	<b>Method:</b>	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	<b>Bomb ID:</b>	1
Fuse:	18.0000	<b>EE Value:</b>	2364.5154
Acid:	0.0000	<b>Sulfur:</b>	0.0000
Jacket Temperature:	30.0488	<b>Initial Temp.:</b>	23.9337
Temperature Rise:	0.3915		
		<b>Gross Heat:</b>	1800.8730 cal/g



<b>Sample ID:</b>	601117.20.1362.3	<b>Mode:</b>	Determination
Type:	Preliminary	<b>Date/Time:</b>	10/14/20 17:32:23
Sample Weight:	0.4485	<b>Method:</b>	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	<b>Bomb ID:</b>	1
Fuse:	10.0000	<b>EE Value:</b>	2364.5154
Acid:	0.0000	<b>Sulfur:</b>	0.0000
Jacket Temperature:	30.1297	<b>Initial Temp.:</b>	24.0771
Temperature Rise:	0.3454		
		<b>Gross Heat:</b>	1798.8157 cal/g



<b>Sample ID:</b>	601117.20.1363.1	<b>Mode:</b>	Determination
Type:	Preliminary	<b>Date/Time:</b>	10/14/20 17:17:58
Sample Weight:	0.4949	<b>Method:</b>	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	<b>Bomb ID:</b>	1
Fuse:	20.0000	<b>EE Value:</b>	2364.5154
Acid:	0.0000	<b>Sulfur:</b>	0.0000
Jacket Temperature:	29.8940	<b>Initial Temp.:</b>	24.0068
Temperature Rise:	0.3733		
		<b>Gross Heat:</b>	1743.3579 cal/g


- 50 °C'ta 24 Gün Şartlandırılmış BPN 1 Pirotekniği

	<b>6200 Calorimeter Report</b>
---	------------------------------------

Sample ID:	601117.20.1413.1	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	10/23/20 15:00:16
Sample Weight:	0.5199	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	18.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	30.1494	Initial Temp.:	24.0806
Temperature Rise:	0.3720		
		Gross Heat:	1657.3109 cal/g

	<b>6200 Calorimeter Report</b>
--	------------------------------------

Sample ID:	601117.20.1413.2	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	10/23/20 15:22:33
Sample Weight:	0.5063	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	13.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	29.9318	Initial Temp.:	23.8468
Temperature Rise:	0.3590		
		Gross Heat:	1651.1239 cal/g

	<b>6200 Calorimeter Report</b>
---	------------------------------------

Sample ID:	601117.20.1413.3	Mode:	Determination
Type:	Preliminary	Date/Time:	10/23/20 15:39:02
Sample Weight:	0.5121	Method:	Dynamic
Spike Weight:	0.0000	Bomb ID:	1
Fuse:	11.0000	EE Value:	2364.5154
Acid:	0.0000	Sulfur:	0.0000
Jacket Temperature:	29.8686	Initial Temp.:	23.9619
Temperature Rise:	0.3624		
		Gross Heat:	1651.7472 cal/g