

**GRANÜL VE HİDROFOBİK FİLM YAPILI
PİROTEKNİK/TERMİT MALZEME SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
GRANULAR AND HYDROPHOBIC FILM STRUCTURE
OF PYROTECHNIC/THERMITE MATERIALS**

HAZAL KAMAL

DOÇ. DR. FATOŞ ÇİĞDEM KİP

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

GRANÜL VE HİDROFOBİK FİLM YAPILI PİROTEKNİK/TERMİT MALZEME SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hazal KAMAL

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatoş Çiğdem KİP

Eş Danışman: Dr. Nil Ezgi DİNÇER YILMAZ

Mayıs 2022, 79 sayfa

Tez kapsamında, film ve granül yapıları piroteknik malzemelerin geliştirilmesi ve karakterizasyon testlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Piroteknik malzemeler, patlayıcı ve yakıt gibi diğer enerjik malzemelere kıyasla daha hızlı tutuşabilen bu nedenle darbe, sürtünme gibi dış etmenlere karşı hassas olan yanıcı ve parlayıcı malzemelerdir.

Tez çalışmasında, yakıt olarak adlandırılan Alüminyum metali ve Bor yarı-metali kullanılmış, oksitleyici olarak Bakır (II) Oksit (CuO), Demir (III) Oksit (Fe_2O_3) ve Molibden Trioksit (MoO_3) metal oksitleri seçilmiştir. Film yapıları piroteknik malzemelerin hazırlanmasında, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek aynı zamanda

reaktif ve hidrofobik özellik gösteren bir bağlayıcı olan Poliviniliden Florür (PVDF) kullanılmıştır. Granül yapılı piroteknik malzemeler Hekzan, film yapılı piroteknik malzemeler ise N, N Dimetilformamid (DMF) ortamında, mekanik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Ek olarak film yapılar, Mayer Rod isimli aparat kullanılarak elde edilmiştir.

Hazırlanan film ve granül yapılı piroteknik karışımların yanma karakteristiklerini belirlemek için Simultane Diferansiyel Taramalı Kalorimetre/Termogravimetrik Analiz (Simultane DSC/TGA Yöntemi (STA)) cihazı ve yanma sonrası açığa çıkaracakları ısı enerjisini ölçmek için Bomba Kalorimetre cihazı kullanılmıştır. Yanma sonrası açığa çıkan gaz-katı fazdaki ürünleri belirlemek adına Termogravimetrik Analiz (TG)-Kütle Spektroskopik Analiz (MS) (TG-MS) ve X-ışını Difraktometrisi (XRD) cihazları ile testler yapılmıştır. Kullanılan ham maddelerin (metal/yarı-metal ve oksitleyiciler) yüzey alanlarını ölçmek için Brunauer, Emmet ve Teller (B.E.T) metodu ile Yüzey Alanı analizi yapılmıştır. Film yapılı malzemelerin hidrofobik özelliklerini belirlemek için Statik Temas Açısı testi gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin teorik kalorifik değerleri ICT Code programı kullanılarak elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, PVDF bağlayıcısının reaktif özelliği sayesinde film yapılı piroteknik malzemelerin, granül yapılı piroteknik malzemelere kıyasla 100-250 °C daha erken tutuştukları görülmüştür. Denklik oranı stokiyometrik orana yaklaştıkça termit reaksiyonların veriminin arttığı ve buna bağlı olarak katı ürün çıktılarının 1.65 ila 4.4 kat arasında arttığı belirlenmiştir. Farklı oksitleyiciler ve yakıtlar, farklı denklik oranları (1.5 ile 12.5 aralığında) ve PVDF bağlayıcısı kullanılarak hazırlanan film ve granül yapılı piroteknik malzemelerin kalorifik değerleri tüm bu parametrelere göre değerlendirilmiştir. Denklik oranının kalorifik değer üzerinde etkili bir parametre olduğu ve elde edilen değerlerin 438-1008 cal/g aralığında ölçüldüğü görülmüştür. Hazırlanan film yapıların ortam nemine karşı dayanıklı olduklarını (hidrofobik) göstermek amacıyla, PVDF için statik temas açısı testi yapılmış ve sonuç 101.67 ° olarak ölçülmüştür. Bu değere göre film yapıların da hidrofobik olduğu değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Piroteknik/Termit Malzemeler, Hidrofobik, Film/Granül Yapılar, Kalorifik Değer, PVDF, Denklik Oranı

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRANULAR AND HYDROPHOBIC FILM STRUCTURE OF PYROTECHNIC/THERMITE MATERIALS

Hazal KAMAL

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Fatoş Çiğdem KİP

Co- Supervisor: Dr. Nil Ezgi DİNÇER YILMAZ

May 2022, 79 pages

The aim of this thesis is to develop and characterization of granular and film pyrotechnics materials. Pyrotechnic materials are flammable which can ignite faster than other energetic material such as explosive and propellant and therefore they are highly sensitive to external effects (friction, impact etc).

In this study, Aluminium metal and Boron semi-metal were used as fuel and different metal oxides (Copper (II) Oxide, Iron (III) Oxide and Molybdenum Oxide) were used as

oxidizer in all pyrotechnic mixing. Polyvinylidene Fluoride (PVDF) was used that has good thermal and chemical stability and also high hydrophobicity level as binder. All film and granular samples were prepared by mechanical mixing. Granular structures were mixed in hexane and film structures were mixed in DMF medium by using mechanical mixing method. In addition, film pyrotechnics also were prepared by using Mayer rod.

The thermal behaviour of film and granular pyrotechnics were characterized by DSC/TGA Instrument and the combustion characteristics of samples were characterized by using Bomb Calorimetry. The products of gas and solid that occur after combustion were determined by XRD and TG-MS. The surface area of raw materials (metal, semi-metal, metal oxides) were measured by B.E.T method. Hydrophobic properties of film pyrotechnics were measured by Static Contact Angle Instrument. Theoretical calorific values of the samples were calculated by ICT-Code Programme.

The result showed that the film pyrotechnic materials ignited 100-250 °C earlier than the granular pyrotechnics due to PVDF's reactive structure. It was determined the solid burned product of granular pyrotechnics depending on their equivalence ratio and it was observed that as the equivalence ratio come close to stoichiometry, thermite reactions are more efficient and accordingly the solid burned product value increases between 1.65 and 4.4 times. The calorific value of all pyrotechnic mixtures were measured from 438 to 1008 cal/g depending on various oxidizer and fuel type, different equivalence ratio (from 1.5 to 12.5) and binder effect. It was seen that equivalence ratio is more affected on calorific value of pyrotechnics. Static contact angle test was performed for PVDF binder and this angle was measured as 101.67 °. By this means, it was shown that the film pyrotechnics are hydrophobic.

Keywords: Pyrotechnic/Thermite Material, Hydrophobic, Film/Granular Materials, Calorific Value, PVDF, Equivalence Ratio

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım süresince akademik bakış açısı ile bana yol gösteren, bilgi birikimi ve tavsiyeleri ile katkı sağlayan, tüm süreç boyunca beni destekleyen danışmanım Doç. Dr F. Çiğdem Kip'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca beni cesaretlendiren, bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen, başarılarını ve çalışma disiplini her zaman örnek aldığım Dr. Nil Ezgi Dinçer Yılmaz'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezim süresince desteklerini hiç esirgemeyen, danıştığım her konuda bana yol gösteren, Yöneticilerim Burç Veral ve Kaan İnal'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tüm süreçlerimde destek veren ve emeği geçen tüm ROKETSAN A.Ş çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Lisans dönemimde ve yüksek lisans eğitimimin başlangıcında beni yönlendiren, bilgi birikimi ve tecrübesi ile yol gösteren, başarılarını her zaman örnek alacağım Prof. Dr. Süleyman Ali Tuncel'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Statik temas açısı analizlerinin yapılmasında destek olan ODTÜ Merkez Laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana destek olan ve yardımlarını hiç esirgemeyen, Dr. Özlem Nazlı Hamaloğlu'na,

Yüksek lisans sürecimin en yoğun zamanlarında bana destek olan, çalışmalarım boyunca neşesiyle motivasyonumu hep yüksek tutan, deney ve analiz aşamalarında yardımlarını hiç esirgemeyen ekip arkadaşım Beril Dumanlılar Tabak'a,

Her koşulda yanımda olan, sevgisi ve sabrı ile beni her zaman rahatlatan, hayatımda olduğu günden beri çok kıymetli anılar biriktirdiğim Egemen Yağız Ceylan'a,

Hayatımdaki tüm süreçlerde olduğu gibi, yüksek lisans sürecimde de her zaman yanımda olan, beni her başarımda destekleyen, motive eden, en stresli anlarımda bile sabırları ile her şeyi başarabileceğime inandıran, hayattaki en büyük şanslarım biricik annem Gülten Kamal'a, babam Sait Kamal'a, ablam Sinem Karataş'a, Ersan Karataş'a ve kendimden daha çok sevdiğim canımın içi yeğenim Çınar Karataş'a,

Tüm kalbimle sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Piroteknik Malzemeler	3
2.1.1. Termit Malzemeler	3
2.1.2. Nanotermite Malzemeler.....	4
2.1.3. Film Yapılı Piroteknik ve Termit Malzemeler	5
2.2. Piroteknik ve Termit Malzeme Reaksiyonu	6
2.3. Piroteknik ve Termit Malzeme Bileşenleri	7
2.3.1. Yakıt (Metal/Yarı-Metal) Seçimi	7
2.3.2. Oksitleyiciler	8
2.3.3. Bağlayıcılar	9
2.4. Piroteknik Malzemelerin Yanma Performansını Etkileyen Parametreler.	10
2.5. Denklik Oranı.....	12
2.6. Piroteknik Malzemelerde Yaşlanma	13
2.7. Hidrofobik Film Yapılar.....	13
2.8. Film Yapılı Piroteknik Malzeme Üretim Yöntemleri	14
2.8.1. Sıyırma Bıçağı Kaplama Yöntemi ile Film Yapı Oluşumu	14
2.8.2. Mayer Rod ile Film Yapı Oluşumu.....	15
2.9. Film ve Granül Yapılı Piroteknikler Hakkında Yapılan Literatür Çalışmaları	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19

3.1. Film ve Granül Yapılı Piroteknik Malzemelerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Malzemeler	19
3.2. Film Yapılı Piroteknik Malzemelerin Hazırlanmasında Kullanılan Diğer Malzemeler.....	19
3.3. Film ve Granül Yapılı Piroteknik Karışımların Hazırlanması.....	19
3.3.1. Film Yapılı Piroteknik Malzemelerin Hazırlanması.....	21
3.3.2. Granül Formda Termit Malzemelerin Hazırlanması	26
3.4. Karakterizasyon Testleri	29
3.4.1. Simultane Diferansiyel Taramalı Kalorimetre/Termogravimetrik Analiz (Simultane DSC/TGA (STA)) Yöntemi	29
3.4.2. Termogravimetrik Analiz (TG)-Kütle Spektroskopik Analiz (MS) Yöntemi.....	29
3.4.3. X-ışını Difraktometrisi (XRD) Yöntemi.....	30
3.4.4. Bomba Kalorimetre Cihazı ile Kalorifik Değer Testi.....	30
3.4.5. Statik Temas Açısı (Gonyometre) Ölçüm Yöntemi	30
3.4.6. B.E.T (Brunauer, Emmet ve Teller) Metodu ile Yüzey Alanı Analizi	31
3.4.7. ICT-Code Bilgisayar Programı ile Yapılan Teorik Hesaplamalar.....	31
3.5. Çalışma İçerisinde Etkisi İncelenen Parametreler	31
4. SONUÇLAR.....	34
4.1. Simultane Diferansiyel Taramalı Kalorimetre/Termogravimetrik Analiz (STA) ve Termogravimetrik Analiz (TG)-Kütle Spektroskopik Analiz (MS)	34
4.1.1. Film Yapılı Piroteknik Malzemeler için Elde Edilen Sonuçlar	34
4.1.2. Granül Yapılı Termit Malzemeler için Elde Edilen Sonuçlar	41
4.2. Granül ve Film Yapılı Piroteknik Malzemelerin XRD Test Sonuçları	50
4.3. Film ve Granül Yapılı Piroteknik Malzemelerin Kalorifik Değer Sonuçları	57
4.3.1. Denklik Oranının (Equivalence Ratio) Kalorifik Değer Üzerinde Etkisi.....	57
4.3.2. Granül Yapılı Piroteknik Malzemelerde Oksitleyicilerin Kalorifik Değer Üzerinde Etkisi	59
4.3.3. Karışımlarda Kullanılan Yakıtların Kalorifik Değer Üzerinde Etkisi	60
4.3.4. Film Yapılı Piroteknik Malzemelerde Oksitleyicilerin Kalorifik Değer Üzerinde Etkisi	62
4.3.5. Bağlayıcının Kalorifik Değer Üzerinde Etkisi.....	63

4.3.6 ICT Code Programına Göre Belirlenen Teorik ve Deneysel Kalorifik Değerlerin Karşılaştırılması.....	65
4.4. Film Yapılı Piroteknik Malzemelerin Statik Temas Açısı Ölçüm Sonuçları.....	67
5. YORUM.....	71
6. KAYNAKLAR.....	72
EKLER	78
EK 1 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu	78
ÖZGEÇMİŞ	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Film yapılı piroteknik malzeme [19]	6
Şekil 2.2.	Piroteknik malzemelerin reaksiyon adımları [24]	7
Şekil 2.3.	Farklı denklik oranlarında hazırlanan Al/CuO termitinin DSC termogramları [50]	12
Şekil 2.4.	Malzemelerin yüzeylerine temas eden suyun, yüzey ile yaptığı temas açısı [56]	14
Şekil 2.5.	Sıyırma bıçağı kaplama yöntemi ile film yapı eldesi [70]	15
Şekil 2.6.	Mayer rod görselleri [71,72]	16
Şekil 3.1.	a) Ultrasonik banyoda DMF içerisinde PVDF'nin çözdürülmesi b) Tamamen çözünen PVDF'nin görüntüsü	21
Şekil 3.2.	a)Metal ve oksitleyici içeren kuru karışım içerisine PVDF eklenmesi b) Manyetik karıştırıcı üzerinde tüm bileşenlerin fiziksel olarak karıştırılması	22
Şekil 3.3.	Film yapıların Mayer Rod ile yapım süreci	23
Şekil 3.4.	a)Film yapıların borosilikat cam üzerinden ayrılması için kullanılan sıyırma bıçağı b) Kurutulan malzemenin cam üzerinden ayrılması	23
Şekil 3.5	A)Metal, oksitleyici ve bağlayıcının manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılması B) Malzemenin borosilikat cam üzerine dökülmesi ve Mayer Rod ile film formuna getirilmesi C) Film yapının fırın içerisinde kurutulması D) Kurutulan film yapının sıyırma bıçağı ile cam yüzey üzerinden ayrılması .	25
Şekil 3.6.	a) Metal ve oksitleyici malzeme içerisine Hekzan eklenmesi b) Eklenen tüm malzemelerin manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılması	26
Şekil 3.7.	a) Hekzan içerisinde çöken granül malzemeler b) Kurutma işlemi sonucu elde edilen granül yapılı termit malzeme	27
Şekil 3.8	A) Metal ve oksitleyici malzemenin manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılması B) Malzemenin içinden Hekzan'ın uzaklaştırılması C) Granül yapılı termitin fırın içerisinde kurutulması	28
Şekil 4.1.	AlCP film yapılı piroteknik malzemesinin DSC/TGA termogramları	35
Şekil 4.2.	AlCP film yapılı piroteknik malzemesinin TG-MS grafiği	36
Şekil 4.3.	AlMP film yapılı piroteknik malzemesinin DSC/TGA termogramları	37
Şekil 4.4.	AlMP film yapılı piroteknik malzemesinin TG-MS Grafiği	38

Şekil 4.5.	AlFP film yapılı piroteknik malzemesinin DSC/TGA termogramları.....	39
Şekil 4.6.	AlFP film yapılı termit malzemesinin TG-MS grafiği.....	39
Şekil 4.7.	BCP film yapılı piroteknik malzemesinin DSC/TGA termogramları.....	40
Şekil 4.8.	BCP film yapılı piroteknik malzemesinin TG-MS grafiği.....	41
Şekil 4.9.	AIC granül termit malzemesinin DSC/TGA termogramları	42
Şekil 4.10.	AIC granül termit malzemesinin TG-MS grafiği	43
Şekil 4.11.	AlM granül termit malzemesinin DSC/TGA termogramları	44
Şekil 4.12.	AlM granül termit malzemesinin TG-MS grafiği	44
Şekil 4.13.	AlF granül termit malzemesinin DSC/TGA termogramları	45
Şekil 4.14.	AlF granül termit malzemesinin TG-MS grafiği	46
Şekil 4.15.	BC granül termit malzemesinin DSC/TGA termogramları	47
Şekil 4.16.	BC granül termit malzemesinin TG-MS grafiği	47
Şekil 4.17.	AlCP film yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği	51
Şekil 4.18.	AIC granül yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği	51
Şekil 4.19.	AlMP film yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği	53
Şekil 4.20.	AlM granül yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği	53
Şekil 4.21.	AlFP film yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği.....	54
Şekil 4.22.	AlF granül yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği	54
Şekil 4.23.	BCP film yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği.....	55
Şekil 4.24.	BC film yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği.....	55
Şekil 4.25.	Farklı denklik oranlarında hazırlanan granül yapılı termitlerin bomba kalorimetre cihazı ile elde edilen kalorifik değerleri.....	58
Şekil 4. 26.	Granül yapılı piroteknik malzemelerin bomba kalorimetre cihazı ile elde edilen kalorifik değerleri.	60
Şekil 4.27.	Al ve Bor ile hazırlanan karışımların bomba kalorimetre cihazı ile elde edilen kalorifik değerleri	62
Şekil 4.28.	Al kullanılarak hazırlanan film yapılı piroteknik malzemelerin bomba kalorimetre cihazı ile elde edilen kalorifik değerleri.....	63
Şekil 4.29.	Film ve granül yapılı karışımların bomba kalorimetre cihazı ile elde edilen kalorifik değerleri.	65
Şekil 4.30.	Teorik ve deneysel kalorifik değerlere göre film yapılı termitlerin karşılaştırılması.	66

Şekil 4.31.	Teorik ve deneysel kalorifik değerlere göre granül yapıli termitlerin karşılaştırılması.	66
Şekil 4.32.	PVDF ve Viton bağlayıcısının statik temas açısı ölçüm sonuçları.....	68
Şekil 4.33.	AlMP film yapıli piroteknik malzemesine ait görsel hidrofobik test	68
Şekil 4.34.	AlFP film yapıli piroteknik malzemesine ait görsel hidrofobik test	69
Şekil 4.35.	AlCP film yapıli piroteknik malzemesine ait görsel hidrofobik test	79
Şekil 4.36.	BCP film yapıli piroteknik malzemesine ait görsel hidrofobik test	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Piroteknik malzemelerin yanma sonucu oluşturdukları özel etkiler [6]	3
Çizelge 2.2. Nano ve mikro boyutlu piroteknik malzemelerin karşılaştırılması [16]	4
Çizelge 2.3. Piroteknik malzeme üretiminde kullanılacak potansiyel yakıtların oksitlenmesi sonucu oluşan oksitlerinin açığa çıkardıkları ısı enerjileri...[26]	8
Çizelge 2.4. Film yapılarında kullanılan bağlayıcıların kimyasal formülleri ve yapıları..	10
Çizelge 3.1. Film yapılı karışımların hesaplanan denklik oranları	20
Çizelge 3.2. Granül yapılı karışımların hesaplanan denklik oranları	21
Çizelge 3.3. Hazırlanan piroteknik karışımlara etki eden parametreler ve parametrelerin incelendiği analizler	33
Çizelge 4.1. Film ve granül yapılı numunelere ait tutuşma sıcaklıkları.....	49
Çizelge 4.2. Al kullanılarak hazırlanan granül termitlerin denklik oranlarına göre açığa çıkardıkları katı ürün yüzdeleri.....	56
Çizelge 4.3. Oksitleyicilerin B.E.T metodu ile ölçülen yüzey alanı sonuçları	61
Çizelge 4.4. Yakıtların B.E.T metodu ile ölçülen yüzey alanı sonuçları	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	Yüzde
°	Derece
° C	Santigrat derece
Al	Alüminyum
AlF ₃	Alüminyum Florür
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
B	Bor
Be	Berilyum
C	Karbon
cal	Kalori
CH ₄	Metan
C ₂ H ₂ F	2- Florovinil
CO ₂	Karbondioksit
CuO	Bakır (II) Oksit
dk	Dakika
Fe ₂ O ₃	Demir (III) Oksit
H ₂	Hidrojen
H ₂ O	Su
J	Joule
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
mW	miliwatt
MnO ₂	Manganez Dioksit
MoO ₂	Molibden Dioksit
MoO ₃	Molibden Trioksit
N ₂	Azot
OH	Hidroksit
Pt	Platinyum
Rb	Rubidyum
Si	Silisyum
Zr	Zirkonyum
Q	Isı Enerjisi
ΔH	Reaksiyon Isısı
Φ	Denklik Oranı
θ	Temas Açısı

Kısaltmalar

AIC	Al/CuO
AICP	Al/CuO/PVDF
AIF	Al/Fe ₂ O ₃
AIFP	Al/Fe ₂ O ₃ /PVDF
AIM	Al/MoO ₃
AMU	Ortalama Kütle Birimi
AIMP	Al/MoO ₃ /PVDF
BC	B/CuO
BCP	B/CuO/PVDF
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ESD	Elektrostatik Boşalım
g	Gram
mg	Miligram
MS	Kütle Spektroskopisi
PTFE	Politetrafloretillen
PVDF	Poliviniliden Florür
TGA	Termogravimetrik Analiz
THV	Tetrafloretillen terpolimeri, hekzaflorpropilen ve vinilidin florür
STA	Simultane Termal Analiz
XRD	X-ışını Difraktometrisi
3B	3 Boyutlu

1. GİRİŞ

Enerjik malzemeler, yüksek miktarda depolanmış kimyasal enerji içeren, şok ısıl ya da mekanik etkiler sonucunda basınç, ısı gibi farklı çıktılar açığa çıkaran yanıcı malzemelerdir. Enerjik malzemelerin keşfi, 6.yüzyılda Çinli simyacı Sun Simiao tarafından, kükürt ve nitrat tuzlarından oluşan bir karışımın yapıldığı döneme kadar uzanmaktadır. 19.yüzyılda Alfred Nobel'in dinamiti icat etmesi ile bu süreç devam etmiştir. Patlayıcılar, yakıtlar ve piroteknikler olarak 3 sınıfta incelenen enerjik malzemelerin bilinen uygulamaları askeri amaçlı olsa da bu tür malzemeler günümüzde madencilik, inşaat, uzay sistemleri gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadır [1-3].

Piroteknikler, yakıt (metal ya da yarı-metal) ve oksitleyicinin fiziksel karışımları ile hazırlanan, içeriklerindeki ham maddelerin tepkime vermesi sonucu, ısı, ışık, ya da gaz gibi farklı etkiler oluşturabilen enerjik malzeme sınıfıdır. Piroteknik malzemelerin temel özellikleri aşağıda sıralanmaktadır.

- Ortam oksijenine ihtiyaç duymadan, kendiliğinden yanma reaksiyonu vermektedir.
- Patlayıcı ve yakıtlara kıyasla, mm/s mertebelerinde yanma hızına sahiptir.
- Yakıt ve oksitleyici bileşenleri dışında, malzemedeki istenilen özelliklere göre farklı bağlayıcılar malzeme içerisine eklenmektedir.
- Kullanılacakları sistemlere göre granül, pelet ya da film yapılı olarak üretilmektedir.

Piroteknik malzemelerin hazırlanmasında, Alüminyum, Bor, Magnezyum gibi yakıtlar ve Potasyum Nitrat (KNO_3), Potasyum Perklorat ($KClO_4$) gibi oksitleyicilerin yanı sıra CuO, Fe_2O_3 , MoO_3 gibi metal oksitler kullanılmaktadır.

Yanma karakteristikleri ve tutuşma sıcaklıkları gibi parametreler piroteknik malzemeler için oldukça önemlidir. Karışım sırasında kullanılan malzemelerin türü, miktarı, parçacık boyutu ve karışımın denklik oranı, bu parametreler üzerinde oldukça etkilidir. Malzemedeki beklenen performansa bağlı olarak, belirtilen parametreler ayarlanabilmektedir.

Piroteknik malzemeler, depolama koşullarına bağlı olarak ortam nemi ve sıcaklık kaynaklı yanma performanslarında kayıp yaşamaktadır. Malzemenin yaşlanması olarak adlandırılan bu sũreçten malzemeyi korumak adına, depolama koşullarını iyileştirmenin yanı sıra, malzemenin kendisini dış etmenlere karşı daha korunaklı duruma getirmenin daha etkili bir seçenek olduğu da dũřũnũlmektedir. Bu amaçla tez çalışması içerisinde, hidrofobik bir bağlayıcı olan PVDF kullanılarak film yapılı piroteknik malzemeler hazırlanmıştır.

Tezin amacı, granũl ve film yapılı piroteknik malzemelerin geliştirilmesi ve malzemelerin yanma performansları ũzerinde kullanılan yakıtın, oksitleyicinin, bağlayıcının ve denklik oranının etkisinin incelenmesidir. Bir diğer amacı ise, hazırlanan film yapıların PVDF bağlayıcı içeriği ile sahip oldukları hidrofobik ۆzelliklerinin belirlenmesidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Piroteknik Malzemeler

Enerjik malzemelerin bir sınıfı olan piroteknikler, katı bir yakıt ve oksitleyiciden oluşan, oksijene ihtiyaç duymadan, fiziksel ya da kimyasal bir etki sonucu yanma tepkimesi veren kimyasal bileşimlerdir. Piroteknik kelime anlamı olarak, Yunanca pyr (ateş) ve techne (sanat, beceri) kelimelerinden oluşmaktadır. Piroteknik malzemelerin en temel ve karakteristik özellikleri kendiliğinden yanma reaksiyonu vermeleridir. Bu nedenle reaksiyon, ortamdaki oksijenden bağımsız olarak gerçekleşmektedir [4,5]. Piroteknik malzemelerin bu özellikleri, kimyasal tepkime içerisindeki kilit nokta olarak değerlendirilmektedir. Bilinen ilk piroteknik malzeme olan karabarut, 18.yy'da geliştirilmiştir. Piroteknikler, yanlış ateşlenmedikleri ya da uyarıcı bileşenler tarafından yüksek oranda sınırlandırılmadıkları takdirde patlayıcı etki göstermeyen yanıcı malzemelerdir [6]. Piroteknik malzemeler mm/s mertebelerinde yanma hızına sahiptir ve aktivasyon enerjileri diğer enerjik malzemelere kıyasla daha düşüktür [7-9].

Piroteknik malzemeler, kullanım amaçlarına bağlı olarak istenilen farklı özel etkileri oluşturacak şekilde üretilirler. Bu malzemelerin oluşturdukları özel etkiler Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Piroteknik malzemelerin yanma sonucu oluşturdukları özel etkiler [6].

Etki Adı	Kullanım Amaçları
Isı	Başlatıcılar, Geciktirici
Işık	İşaretleme, Takip Edici
Gaz	Görüntüleme
Ses	Yanıtıcı

2.1.1. Termit Malzemeler

Pirotekniklerin bir sınıfı olan termitler, metal ve metal oksitin fiziksel karışımları ile oluşan enerjik malzemelerdir. Metal ve metal oksit arasında gerçekleşen redoks tepkimesi ile yüksek sıcaklıklarda açığa çıkardıkları enerji miktarı, yaygın olarak kullanılan

piroteknik bileşimlere kıyasla daha yüksektir [10]. Karışımları sırasında kullanılan malzemelerin parçacık boyutlarına göre, nanodan mikroya kadar pek çok farklı skalada üretilirler [11,12].

2.1.2. Nanotermit Malzemeler

Termitler, yanma performansları parçacık boyutu ile önemli ölçüde değişen enerjik malzemelerdir. Nanotermitler olarak adlandırılan yapılar içerisinde kullanılan ham maddelerden en az birinin nano boyutta olması malzemeyi nano olarak nitelendirmek için yeterlidir [13]. Nanotermitler aynı zamanda süper-termitler olarak da adlandırılmaktadır. Küçülen parçacık boyutu ile artan yüzey alanı ve bu sayede tepkime verecek (ısı ve kütle transferi) temas yüzeyinin artması ile nanotermitler, mikro boyutlu termitlere kıyasla daha reaktif malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Artan yüzey alanı ile metal ve oksitleyici arasındaki difüzyon daha hızlı ve kolay gerçekleşmektedir. Bu sayede enerjik malzemedan elde edilen ısı (uygulanan sıcaklık, basınç ve darbe gibi etkilere karşılık oluşan ısı enerjisi) ve kapalı bir hacim içerisinde oluşturduğu basınç miktarı artar [11,14,15].

Çizelge 2.2’de nano ve mikro boyutlarda hazırlanan termit malzemelerin sahip oldukları avantaj ve dezavantajlar yer almaktadır. Nanotermitlerin, tutuşma sürelerinin düşük, yanma ve reaksiyon hızlarının yüksek olması gibi avantajlarının yanı sıra, küçülen parçacık boyutları nedeniyle darbe, sürtünme ve Elektrostatik Boşaltım’a (Electrostatic Discharge (ESD)) karşı hassas olmak gibi dezavantajları vardır.

Çizelge 2.2. Nano ve mikro boyutlu piroteknik malzemelerin karşılaştırılması [16].

Nano Boyutlu Piroteknik Malzemeler		Mikro Boyutlu Piroteknik Malzemeler	
Avantaj	Dezavantaj	Avantaj	Dezavantaj
Düşük tutuşma süresi	ESD hassasiyeti	Düşük fiyatlı ham madde	Yüksek tutuşma süresi
Reaksiyon hızında artış	Taşıma hassasiyeti	ESD, darbe ve sürtünmeye karşı daha duyarsız	Düşük reaksiyon hızı
Yüksek yanma hızı	Depolama hassasiyeti		

Nano boyutlu malzeme kullanımını inceleyen araştırmalardan biri Martirosyan ve ekibi [17] tarafından 2009 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada, nano boyutlu Al kullanılarak hazırlanan Alüminyum/ Molibden trioksit (Al/MoO_3) termitinin tutuşma sıcaklığı, mikro boyutlu Al ile hazırlanan termite kıyasla yaklaşık 150 °C daha dūřüktür. Nano boyutlu metal kullanımını sonucu, MoO_3 ve Al arasında daha kolay ve hızlı gerçekleşen reaksiyon ile, piroteknik malzemenin daha çabuk tutuşması (ateşlenmesi) sağlanmıştır.

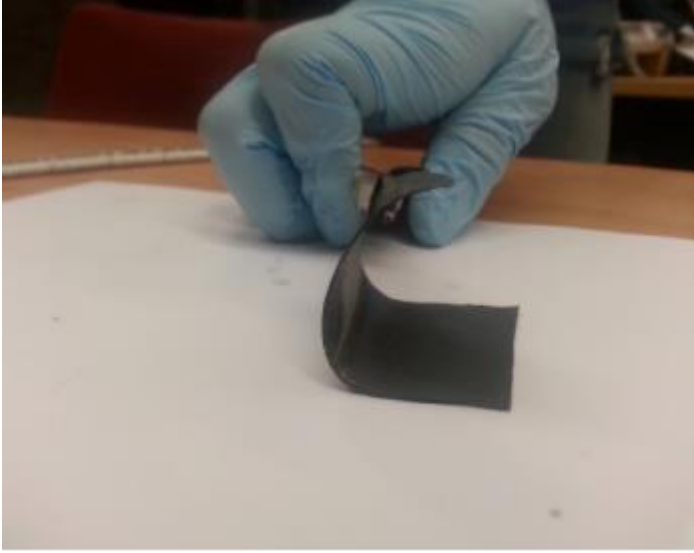
2.1.3. Film Yapılı Piroteknik ve Termit Malzemeler

Enerjik mikro yapılar hem nispeten dūřük maliyetleri hem de içerdikleri dūřük miktarlardaki enerjik malzemeler sayesinde daha güvenli olarak deęerlendirilmekte ve geliřmekte olan sistemlerdir. Bu sistemler içerisinde, mikroçipler, akıllı mühimmatlar ve uzay sistemlerinde kullanılan farklı yapılar yer almaktadır [18].

Piroteknikler, kullanılacakları sisteme göre granül ya da pelet formunda üretilir. Bu yapıların yanı sıra minyatür sistemlerde, kapladıkları alan küçük olmasına rağmen enerji ıktıları yüksek olduğu için film yapılı piroteknik malzemelerin kullanımı değerlendirilmektedir. Boyutsal avantajları sayesinde, film yapılı piroteknik malzemeler üzerine yapılan araştırmalar, son dönemlerde önem kazanmıştır [19].

Bağlayıcı eklenerek hazırlanan film yapılı piroteknik malzemeler, ticari ya da askeri amaçlı olarak kullanılan diğer formları (granül ve pelet) gibi farklı sistemler içerisine entegre edilebilirler. Buna ek olarak, 3 boyutlu yazıcı teknolojisi ile üretilecek film yapı piroteknik çalışmalarına da öncülük etmektedir [20].

Daha güvenli bir üretim sağlamak amacıyla 3 boyutlu yazıcı teknolojisi ile hazırlanabilen film yapılı piroteknik malzemeleri, laboratuvar koşullarında daha küçük ölçekler ile elde etmek mümkündür. Film yapılı piroteknik malzemelere ait görsel Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Film yapılı piroteknik malzeme [19].

2.2. Piroteknik ve Termit Malzeme Reaksiyonu

Piroteknik ve termit malzeme reaksiyonları, yakıt olarak adlandırılan bir metal ve metali indirgeyecek oksitleyici arasındaki indirgenme-yükseltgenme (redoks) tepkimesi sonucunda gerçekleşmektedir.

Genel bir termit malzeme reaksiyonu aşağıda verilmektedir.

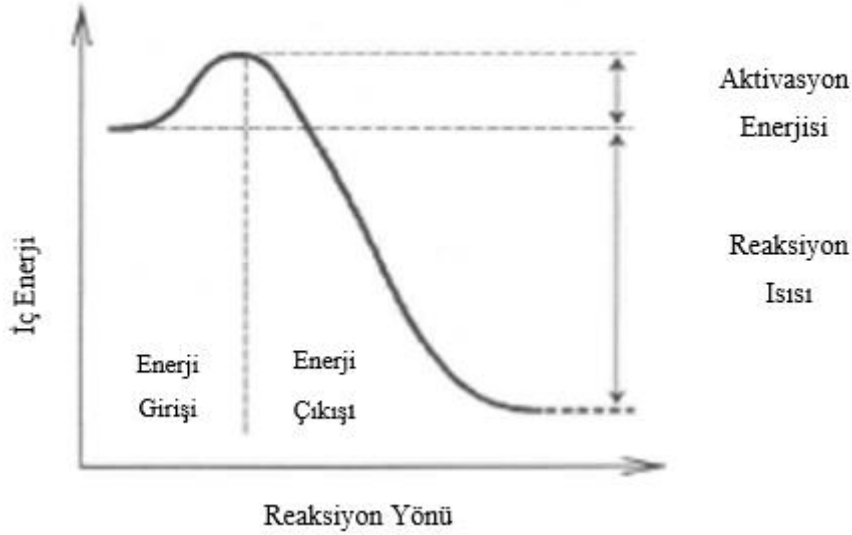


Bu reaksiyonda **M**; aktif bir metal ya da yarı-metali, **AO**; oksitleyiciyi, **MO**; oksitleyici tarafından indirgenmiş(oksitlenmiş) yakıtı A; oksitleyici içerisindeki metal ya da yarı-metali temsil etmektedir. ΔH (cal/g) ise gerçekleşen ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan enerjidir. Bu reaksiyon, oksijene ihtiyaç duymadan, uygun koşullar altında ateşlenen termit malzemenin, içeriğindeki oksitleyicinin oksijenleri sayesinde kendiliğinden gerçekleşmektedir [10,21].

Termit malzemelerin ateşlenme sonrası verdiği reaksiyonlar, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen diğer tepkimeler gibi reaksiyon hızı taşınım(difüzyon) kontrollüdür [22].

Piroteknik ve termit malzeme reaksiyonları iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada, ilgili reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisi sisteme (ısı, ışık vb. uyarıcılar ile) verilmektedir. İkinci aşamada ise, metal ve oksitleyicinin verdikleri reaksiyon sonucu

açığa çıkan ve reaksiyon ısısı olarak adlandırılan enerji açığa çıkmaktadır [23]. Şekil 2.2.'de termit malzemelerin ateşlenmesi süresince gerçekleşen reaksiyon adımları gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Piroteknik malzemelerin reaksiyon adımları [24].

Şekil 2.2'de gösterilen ilk aşamada, reaksiyona giren malzemelerin kimyasal bağları kopmaktadır ve ikinci aşamada kopan bu bağların yerine yeni bağlar oluşmaktadır [24].

2.3. Piroteknik ve Termit Malzeme Bileşenleri

Piroteknik malzemeler, metal ya da yarı metal, oksitleyici ve malzemeden istenilen etkiye göre değişkenlik gösteren bağlayıcıdan oluşmaktadır. Piroteknik malzeme üretiminde kullanılan metal ya da yarı metal malzemeler, yakıt olarak adlandırılmaktadır. Pirotekniklerin açığa çıkardıkları enerji, yakıt ile oksitleyici seçimine ve bu malzemelerin karışım içerisinde kullanılma miktarlarına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, piroteknik malzemelerin performans ve yanma gereksinimlerine göre malzeme seçimleri ve seçilen malzemelerin kullanım oranları belirlenmektedir.

2.3.1. Yakıt (Metal/Yarı-Metal) Seçimi

Piroteknik malzemeler için yakıt olarak kullanılacak olan metal ve yarı metal sayısı sınırlıdır. Olası yakıtlar, Fischer ve Grubelich tarafından, malzemelerin termokimyasal

özellikleri hesaplanarak belirlenmiştir [25]. Metallerin oksitlenmeleri sonrası açığa çıkardıkları ısı, yakıt seçiminde dikkate alınan kriterlerden biridir. Çizelge 2.3'te yakıt olarak kullanılabilir potansiyel metal ve yarı metal malzemelerin, oksitlenmeleri sonucu açığa çıkardıkları ısı miktarları verilmektedir [26].

Çizelge 2.3. Piroteknik malzeme üretiminde kullanılabilir potansiyel yakıtların oksitlenmeleri sonucu oluşan oksitlerinin açığa çıkardığı ısı enerjileri [26].

Yakıt	Q _{deneysel} (kJ/g)	Özellikler
Alüminyum	31.1	-
Bor	59.0	Yüksek sıcaklıklarda reaktif
Berilyum	67.6	Toksik
Magnezyum	24.8	Kararsız
Silisyum	32.4	Güçlü oksitleyiciler ile reaktif
Zirkonyum	12.1	Nanotermitler için kullanımı sınırlı

Çizelge 2.3 içerisinde gösterilen yakıtlardan Berilyum, oksitlendiğinde yüksek oranda ısı açığa çıkarmasına rağmen, toksik yapısı nedeniyle piroteknik malzeme üretimlerinde tercih edilmemektedir [26].

Bor, aktive olmak için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır. Ancak reaktivitesini yükseltecek uygun oksitleyiciler ile istenilen performans elde edilebilir [26].

Al ise, yüksek enerji yoğunluğu, düşük toksisitesi ve dünyada en bol bulunan 3. element olması sayesinde, termit karışımların hazırlanmasında en sık kullanılan metallere biridir [27,28].

2.3.2. Oksitleyiciler

Piroteknikler, içerdikleri oksitleyiciler sayesinde, bir diğer bileşenleri olan metal ya da yarı metalleri oksitleyerek enerjiyi açığa çıkarmaktadır. Bu amaçla, Potasyum Klorat (KClO₃), Potasyum Nitrat (KNO₃) ve Potasyum Perklorat (KClO₄) gibi oksitleyiciler ve

Bakır (II) Oksit (CuO), Demir (III) Oksit (Fe_2O_3), Molibden Trioksit (MoO_3) ve Bizmut (III) Oksit (Bi_2O_3) gibi metal oksitler kullanılmaktadır. Bu malzemeler, farklı uygulamalar için değiştirilebilir özellikleri sayesinde son dönemlerde termit malzeme üretimleri için tercih edilmektedir [29,30].

2.3.3. Bağlayıcılar

Pirotekniklerin yanma reaksiyonlarının verimi, ham maddelerin tepkimeye girdikleri ortama bağlı olarak değişmektedir. Dolgu maddesi görevi gören bağlayıcılar sayesinde, metal ve oksitleyici parçacıklar arasındaki mesafe azalmakta, metal ve oksitleyici daha kolay reaksiyon vermekte ve bu sayede daha yüksek enerji açığa çıkmaktadır [31-33].

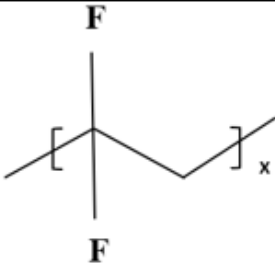
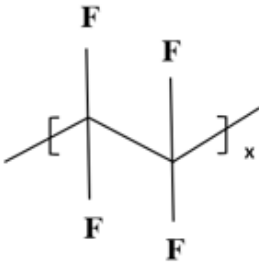
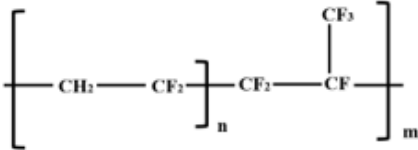
Bağlayıcı kullanımı ile daha verimli bir reaksiyon ortamı oluşturan Wu ve ekibi [34] tarafından, 2021 yılında yayınlanan çalışmada, yakıt olarak Al, oksitleyici olarak MoO_3 ve bağlayıcı olarak Politetrafloroetilen (PTFE) kullanılmıştır. PTFE kullanarak hazırladıkları termit malzemenin yanı sıra, bağlayıcı olmadan da bir ürün hazırlayarak, iki ayrı termit malzemenin açığa çıkardıkları ısı miktarları karşılaştırılmış ve karışım içerisindeki bağlayıcı etkisini gözlemlenmiştir. Yapılan kalorifik değer testine göre, PTFE bağlayıcısı kullanılarak hazırlanan Al/ MoO_3 /PTFE termitin (7.94 kJ/g), bağlayıcı kullanılmadan hazırlanan Al/ MoO_3 termitin enerjisinden (4.7 kJ/g) yaklaşık 1.7 kat daha yüksek olduğu gösterilmiştir.

Zachariah ve ekibi [35] tarafından 2019 yılında farklı bağlayıcıların reaksiyon üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışmada, Al ve Flor içerikli polimerik bağlayıcılar (PVDF, Tetrafloroetilen terpolimeri, hekzaflorpropilen ve vinilidin florür (THV) ve Viton) ile 3B yazıcı teknolojisi kullanılarak piroteknik film yapılar elde edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, kullanılan PVDF sayesinde Al daha erken reaksiyon vermiştir ve hazırlanan malzemenin tutuşma sıcaklığı önemli ölçüde düşürülmüştür.

Flor, bilinen en elektronegatif element olması sayesinde kullanıldığı malzemeler içerisinde yüksek reaktivite göstermektedir [36]. Bu nedenle, film yapıları piroteknik malzemelerin hazırlanmasında genellikle Poliviniliden Florür (PVDF), Politetrafloroetilen (PTFE) ve Viton gibi Flor içerikli bağlayıcılar kullanılmaktadır. Film yapılarında tercih edilen Flor içerikli bağlayıcıların kimyasal formülleri ve yapıları Çizelge 2.4'te verilmektedir.

%76 oranında Flor içeren PTFE, piroteknik malzemelerin üretiminde sıklıkla kullanılan bir bağlayıcı olsa da %59.4 oranında Flor içeren PVDF, PTFE'ye kıyasla farklı çözeltiler içerisinde kolay çözünmesi, iyi bir termal ve kimyasal kararlılık sağlaması gibi avantajları sayesinde son dönemlerde tercih edilen bir bağlayıcıdır [37].

Çizelge 2.4. Film yapılarında kullanılan bağlayıcıların kimyasal formülleri ve yapıları.

Bağlayıcı Adı	Kimyasal Formül	Kimyasal Yapı
PVDF	$(C_2H_2F_2)_n$	
PTFE	$(C_2F_4)_n$	
Viton	$C_5H_2F_9X$	

2.4. Piroteknik Malzemelerin Yanma Performansını Etkileyen Parametreler

Piroteknik malzemelerin performansları, kullanılan kimyasalların farklı özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Kullanılan kimyasallar;

- Saflık Derecesi
- Parçacık Boyutu ve Yüzeyi
- Kristal Yapısı
- Nem Oranı

gibi özelliklerine bağlı olarak seçilmektedir. Karışım sırasında kullanılan ham madde özelliklerinin yanı sıra redoks tepkimesi üzerinde etkili olan parametreler ise aşağıdaki gibi sıralanmaktadır [38].

- Reaksiyonun Oksijen Dengesi
- Malzemelerin Aktif Yüzey Alanı
- Bağlayıcı Türü ve Özelliği
- Karıştırma Prosesi
- Karışımın Denklik Oranı

Oksijen dengesi, pirotekniklerin açığa çıkardıkları ısı ve reaksiyon hızı üzerinde etkili bir parametredir [39]. Bu parametre, metali(yakıt) oksitleyebilecek yeterli miktarda oksijenin karışım içerisinde bulunması olarak tanımlanmaktadır. Oksijen dengesinin düşük olması durumunda reaksiyon verimi düşerken, oksijen fazlalığı durumunda oluşabilecek yan reaksiyonlar sistem üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır [40].

Karışımında kullanılan malzemelerin aktif yüzey alanları ile reaksiyon verebilecekleri yüzey alanları doğru orantılıdır. Yakıt ve oksitleyicinin birbirleri ile yüksek oranda temas etmesi, açığa çıkardıkları ısı miktarını ve reaksiyon verimini arttırmaktadır [36,41,42].

Bölüm 2.3.3'te ayrıntılı olarak anlatılan bağlayıcılar, metal ve oksitleyicinin daha kolay reaksiyon vermesine olanak sağlayan dolgu malzemesi görevi görmektedir [31-33]. Bağlayıcılar karışımdan beklenen performansa göre seçilen bağlayıcılık özelliklerinin yanı sıra, içerdikleri Flor gibi elementler sayesinde oksitleyici görevi de görmektedir. Bu özelliklerine ek olarak, hidrofobik olarak tanımlanan bağlayıcıların kullanımı ile neme karşı daha dayanıklı piroteknik malzemeler elde edilebilmektedir.

Piroteknik malzemelerin performanslarını etkileyen bir diğer parametre ise karıştırma prosesidir. Genel olarak, karıştırma hızı, karıştırma haznesi, karışım süresi gibi parametreler malzeme performansı üzerinde etkili olmaktadır. Bu nedenle, malzeme seçimi kadar, etkili ve verimli karıştırma prosesinin belirlenmesi de oldukça önemlidir [43,44].

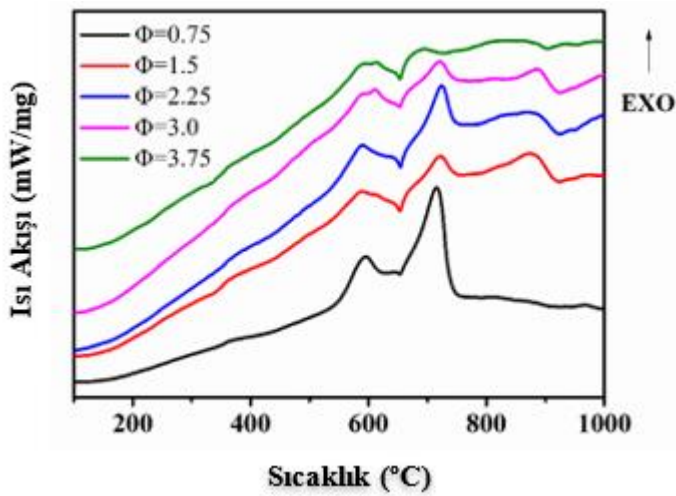
Detayları Bölüm 2.5’te verilen denklik oranı, piroteknik malzeme tasarımında belirlenen ve malzemelerin enerji ve basınç gibi çıktılarını etkileyen bir parametredir [45].

2.5. Denklik Oranı

Denklik oranı (equivalence ratio, Φ), piroteknik malzemelerde kullanılan yakıt ve oksitleyicinin, stokiyometrik olarak gerçekleşen tepkimeye göre hangi oranlarda kullanıldığını göstermektedir [45,46]. Eşitlik 1’de verilen bu oran 1’den büyük olursa malzeme yakıtça zengin (fuel rich), 1’den küçük olursa malzeme yakıtça zayıf (fuel lean) olarak tanımlanmaktadır [47,48].

$$\Phi = \frac{\left(\frac{n_{\text{yakıt}}}{n_{\text{oksitleyici}}}\right)_{\text{gerçek durum}}}{\left(\frac{n_{\text{yakıt}}}{n_{\text{oksitleyici}}}\right)_{\text{stokiyometrik durum}}} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Denklik oranı enerjik malzemelerin reaksiyon sonrası açığa çıkardıkları ısı miktarını belirlemede önemli bir faktördür. Şekil 2.3’te Al/CuO termitine ait farklı denklik oranlarında hazırlanan karışımların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı ile belirlenen termogramları (termal bozunma eğrisi) görülmektedir. Oluşan ekzotermik pikler genel anlamda benzer olsa da $\Phi=3.0$ olan Al/CuO, en yüksek ısı (3049 J/g) açığa çıkaran karışımdır. Farklı denklik oranları ile bu ve benzeri çalışmalar yapılarak, karışımlar için ideal denklik oranı belirlenmektedir [49,50].



Şekil 2.3. Farklı denklik oranlarında hazırlanan Al/CuO termitinin DSC termogramları [50].

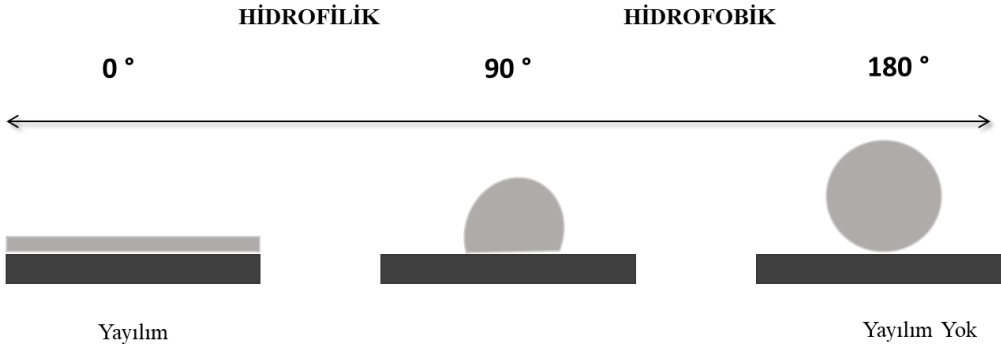
2.6. Piroteknik Malzemelerde Yaşlanma

Piroteknik malzemeler kullanıldıkları sistemler gereği ömürlerinin uzun olması istenilen malzemelerdir. Belirlenen ömür döngüleri içerisinde, ilk üretimlerinin üzerinden zaman geçse dahi, aynı yanma özelliklerine sahip olmaları beklenmektedir. Ancak sıcaklık ve nem gibi ortam koşullarının uygun olmaması sebebiyle, yakıt ve oksitleyicinin ortam nemini alarak erken oksitlenme reaksiyonu vermeleri gibi uzun dönemde etkisini gösterebilecek performans kayıpları yaşanmaktadır. Malzeme maruz kaldığı koşullara bağlı olarak, sistem içerisinde hiç ateşlenmeyebilir ya da açığa çıkardığı ısı enerjisi başlangıç verilerine (t_0) göre düşük olabilir [51,52]. Malzemenin ortam koşulları nedeniyle ön kimyasal reaksiyonlar ya da yan reaksiyonlar vermesi sonucu açığa çıkacak enerji miktarındaki azalış termodinamik yaşlanma olarak adlandırılmaktadır. Kinetik yaşlanma ise, piroteknik malzemenin aktivasyon enerjisinde meydana gelen artış ve sonuç olarak yanma hızındaki düşüş olarak tanımlanmaktadır [53].

2.7. Hidrofobik Film Yapılar

Ortam nemi kaynaklı meydana gelen erken oksitlenme sonucunda yaşanacak performans kayıplarını önlemek ve yaşlanmayı geciktirmek adına, piroteknik karışımların ham madde seçiminde neme dayanıklı olduğu bilinen, suyu yüzeyde tutarak malzeme içerisine geçişini engelleyebilecek bağlayıcı malzemeler kullanılmaktadır. Bu tür bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan piroteknik film yapıların mevcut özelliklerine ek olarak, hidrofobik (suyu sevmeyen) dolayısıyla neme dayanıklı ve raf ömrü uzun malzemelerin elde edilmesi hedeflenmektedir.

Malzemelerin yüzeylerine temas eden suyun, yüzey ile yaptığı temas açısı (water contact angle) 90° 'den büyük ise hidrofobik, 90° 'den küçük ise hidrofilik (Şekil 2.4) malzeme olarak değerlendirilmektedir [54,55].



Şekil 2.4. Malzemelerin yüzeylerine temas eden suyun, yüzey ile yaptığı temas açısı [56].

Karışımların hazırlanmasında bağlayıcı olarak kullanılan floropolimerlerden özellikle PTFE ve PVDF'nin hidrofofik yapıları ile malzemenin nem dayanımının artacağı yönünde görüşler bulunmaktadır. PTFE polimeri için açı değeri 108°-114° iken, PVDF için bu değer 120-140° olarak belirlenmiştir [57-60].

2.8. Film Yapılı Piroteknik Malzeme Üretim Yöntemleri

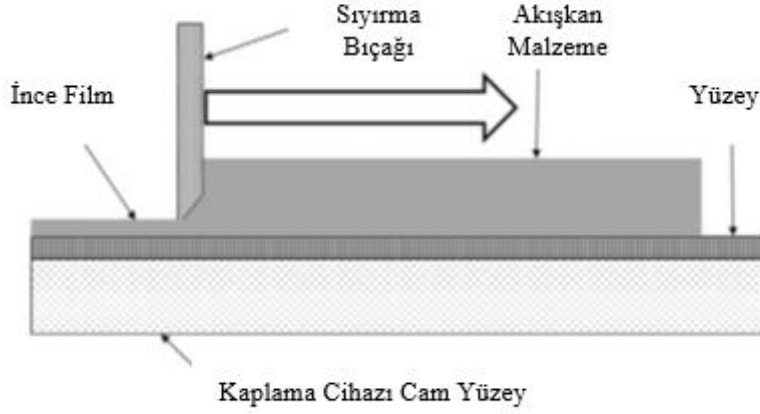
Piroteknik malzemeler mekanik karıştırma [61,62], sol-jel [63] ya da elektro sprej [64] gibi farklı üretim metotları kullanılarak hazırlanmaktadır. Mekanik karıştırma, piroteknik ve termitlerin hazırlanmasında diğer yöntemlere kıyasla pratik ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Bu üretim yöntemi belirli oranlarda hazırlanan katı yakıt ve oksitleyicinin uygun bir çözücü içerisinde karıştırılması ve daha sonra çözücünün sistemden uzaklaştırılması(buharlaştırılması) prensibine dayanmaktadır. Bu yöntem ile granül yapılu piroteknik malzemeler elde edilmektedir.

Film yapılu piroteknik malzemeler ise, fiziksel ve kimyasal biriktirme [65], elektroforetik kaplama [66], manyetron sıçratma [67,68] sıyırma bıçağı kaplama [69,70] ve Mayer Rod (çubuk) [37] gibi farklı üretim metotları kullanılarak elde edilmektedir.

2.8.1. Sıyırma Bıçağı Kaplama Yöntemi ile Film Yapı Oluşumu

İngilizce ismi Dr. Blade Casting olarak bilinen sıyırma bıçağı kaplama yöntemi, Şekil 2.5'te gösterilen özel bir aparat aracılığı ile akmaazlık değeri yüksek olan (viskoz yapıda) enerjik malzemenin cam bir yüzey üzerinde film tabakası şeklinde oluşmasını sağlamaktadır. Sistemde kullanılan bıçak sayesinde yüzeye damlatılan enerjik malzeme, sıyırma olarak adlandırılabilcek bir işlem ile film yapıya dönüşmektedir. Bu teknik

laboratuvar koşullarında uygulanabilir, kolay ve maliyeti düşük olması nedeniyle film yapılı oluşumunda tercih edilmektedir [18,69].

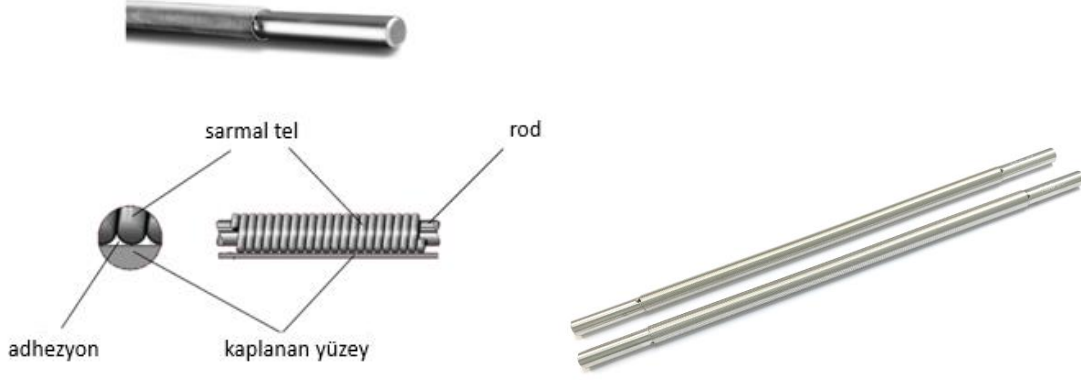


Şekil 2.5. Sıyırma bıçağı kaplama yöntemi ile film yapılı eldesi [70].

2.8.2. Mayer Rod ile Film Yapılı Oluşumu

Mayer Rod (Mayer Çubuğı) ile sıyırma bıçağı yöntemindeki sisteme gerek olmadan sadece Şekil 2.6'da gösterilen çubuk yardımıyla viskoz yapıda üretilen piroteknik malzemelerin film yapıya dönüşümü sağlanmaktadır. Herhangi bir düzeneğı ihtiyacı duyulmadığı için, laboratuvar koşulları için uygun ve kolay uygulanabilir bir yöntem olduğu değerlendirilmektedir.

Film yapıları elde etmek için, uygun çözücü içerisinde çözülmüş bağlayıcı, kuru karışım olarak tanımlanan metal ve oksitleyici karışımın içerisine ilave edilir. Belirli bir süre karıştırılan akışkan yapıdaki karışım, cam bir yüzey üzerine dökülür ve Mayer Rod ile film yapılar hazırlanır [37].



Şekil 2.6. Mayer rod görselleri [71,72]

2.9. Film ve Granül Yapılı Piroteknikler Hakkında Yapılan Literatür Çalışmaları

Meeks ve ekibi [73] 2013 yılında, bıçaklı kaplama yöntemini ilk kez kullanarak ince film yapılı enerjik malzemelerin hazırlanmasına yönelik öncü çalışmayı yapmışlardır. Magnezyum (Mg) metali, Manganez Dioksit (MnO_2) oksitleyicisi, Viton, Parafin ve PVDF bağlayıcıları kullanılmış, bağlayıcıların hem malzeme hem de malzemenin yanma performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. PVDF kullanılarak hazırlanan karışımlarda, malzeme üzerinde daha etkili bir kaplama yüzeyi oluşturulmuştur ve daha homojen, yüzeyi daha pürüzsüz filmlerin elde edildiği görülmüştür. PVDF kullanılarak hazırlanan film yapıların bomba kalorimetre cihazı ile ölçülen kalorifik değerleri, Viton ve Parafin kullanılarak hazırlanan karışımlara kıyasla daha yüksek sonuç vermiştir. Ayrıca, PVDF'nin bağlayıcı özelliğinin yanı sıra içerdiği Flor sayesinde oksitleyici görevi de görerek karışımın ısı çıkmasını arttırdığı belirlenmiştir.

Aynı grup [74] 2015 yılında, bir önceki çalışmalarında en iyi sonucu veren ve bıçaklı kaplama yöntemi ile hazırladıkları $Al/MnO_2/PVDF$ piroteknik malzemesi üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada, film kalınlığına ve stokiyometrik orana bağlı olarak malzemenin yanma performansında meydana gelen değişiklikler tespit edilmiştir. Ek olarak, REAL (termokimyasal denge yazılımı) isimli bilgisayar programı ile malzemenin teorik olarak hesaplanan yanma ısısı ve alev sıcaklığı gibi değerler, deneysel olarak elde edilen veriler ile kıyaslanmıştır. Film yapı içerisinde kullanılan yakıt ve oksitleyicinin denklik oranının yakıtça zengin olacak şekilde hazırlanması ile reaksiyon sonucu açığa çıkan enerjinin hem teorik hem de deneysel olarak arttığı belirlenmiştir. Ancak belli bir denklik oranından sonra, reaksiyon içerisindeki yakıt miktarı artmasına rağmen oksijen

miktarı yeterli gelmediği için, yanma hızında ve alev sıcaklığında düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

Clark ve ekibi [19] tarafından 2015 yılında Alüminyum metali, MoO₃ oksitleyicisi ve Silikon bağlayıcısı ile bıçaklı kaplama yöntemi kullanılarak film yapılar elde edilmiştir. MoO₃ oksitleyicisine ek olarak, %0-35 oranlarında Potasyum Perklorat (KClO₄) karışıma eklenmiştir. KClO₄ oksitleyicisinin film yapının yanması üzerinde yarattığı etkiyi görmek için yapılan DSC-TGA analizlerinin ve yanma hızı testlerinin yanı sıra REAL code isimli yazılım programı kullanılarak teorik kalorifik değerler hesaplanmıştır. Film yapının yanma performansına bakıldığında, en uygun KClO₄ oranı %30 olarak belirlenirken, Silikon'un bağlayıcılık özelliğinin yanında yakıt görevi gördüğü de tespit edilmiştir.

Huang ve ekibi [37] 2020 yılında 'rod rolling' olarak adlandırdıkları yöntem ile Mayer Rod kullanarak hazırladıkları Al/PVDF film yapısında, PVDF bağlayıcısının kristal fazlarının moleküler seviyede reaksiyon üzerindeki etkisini araştırmıştır. Al/PVDF hazırlanması sırasında β-PVDF 'i kütleye farklı oranlarda kullanarak (%2.5-25) kapalı bir hacim içerisinde açığa çıkan basınç değerleri basınç sensörleri ile ölçülmüştür. Stokiyometrik oranlarda nano Al ve PVDF, sonikatör ve manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Hazırlanan akışkan karışım borosilikat cam üzerinde Mayer Rod (Type 90) aracılığı ile film yapı formuna getirilmiştir. Bu çalışma aynı zamanda Mayer Rod kullanılarak film yapıların hazırlanması alanında yapılan ilk çalışmadır. Hazırlanan film yapılar, DSC-TGA, X-Işını Difraktometrisi (XRD), bomba kalorimetre, kapalı bomba test düzenekleri ile test edilmiştir ve Reaktif Moleküler Dinamik (RMD) programı ile PVDF bağlayıcısının kristal fazları için teorik hesaplamalar yapılmıştır.

Sahoo ve ekibi [75] tarafından 2017 yılında, farklı oranlarda ve farklı parçacık boyutlarında Al ve Fe₂O₃ ile ultrasonik karıştırma yöntemi kullanarak termit karışımlar hazırlanmıştır. Hazırladıkları karışımların termal davranışlarını belirlemek için Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazı ile testler yapılmıştır. Bu test ile Al kullanılarak hazırlanan ve parçacık boyutu nano seviyede olan karışımların daha erken tutuştuğu (daha erken ekzotermik pik verdikleri) tespit edilmiştir. Termit karışımların, reaksiyon sonrası açığa çıkardıkları ısı enerjisini (kalorifik değer) ölçmek için bomba kalorimetre cihazı kullanılmıştır. Analiz sonucunda, karışım içerisinde Al miktarının artışına bağlı

olarak açığa çıkan ısı enerjisinin arttığı belirlenmiştir. Ek olarak, yanma ürünlerini gözlemlemek için XRD analizi gerçekleştirilmiştir.

Huang ve ekibi [76] tarafından 2019 yılında, farklı metal oksitlerin (CuO, Bi₂O₃, Fe₂O₃, MoO₃, Kobalt Oksit (Co₃O₄)) Bor'un yanma performansı üzerinde yarattığı etkiler incelenmiştir. Farklı oksitleyiciler ile hazırlanan karışımların reaksiyon sonrası açığa çıkardıkları ısı enerjisi ve kapalı bir hacimde oluşturdukları basınç çıktıklarına göre, CuO Bor ile verdiği reaksiyon sonucu daha fazla enerji açığa çıkarmıştır, Bi₂O₃ kullanılarak hazırlanan karışım ise daha düşük sıcaklıklarda ateşlenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Film ve Granül Yapılı Piroteknik Malzemelerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bakır (II) Oksit (nanopowder, <50 nm, CuO), Molibden Trioksit (ReagentPlus®, ≥99.5%, MoO₃), Demir (III) Oksit (powder, <5 nm, ≥96%, Fe₂O₃) oksitleyicileri, film ve granül yapılarda indirgeyici bileşen olarak kullanılmak üzere Sigma Aldrich (St. Louis, MO, ABD) firmasından tedarik edilmiştir.

Film yapılarda bağlayıcı görevi gören Poliviniliden Florür (powder, average Mw ~534,000 GPC, PVDF) ve PVDF'nin çözünmesi için gerekli çözücü N, N Dimetilformamid (NSC 5356, anhydrous, 99.8%, DMF) aynı şekilde Sigma Aldrich (St. Louis, MO, ABD) firmasından tedarik edilmiştir.

Film ve granül yapılarda yakıt olarak kullanılan nano Alüminyum metal tozu (Uncoated) Mach I (King of Prussia, USA) firmasından tedarik edilmiştir. Film ve granül yapılarda yakıt olarak kullanılan nano Bor yarı-metal tozu Pavezyum firmasından (Kocaeli, Türkiye) tedarik edilmiştir.

3.2. Film Yapılı Piroteknik Malzemelerin Hazırlanmasında Kullanılan Diğer Malzemeler

Film yapıların hazırlanmasında kullanılan Mayer Rod (120 µm) Buschman (Ohio, USA) firmasından, Borosilikat Cam (250 x 200 x 5.5 mm) ise UTT (İstanbul, Türkiye) firmasından tedarik edilmiştir.

3.3. Film ve Granül Yapılı Piroteknik Karışımların Hazırlanması

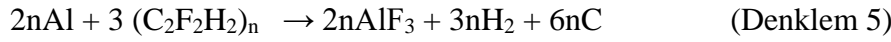
Film yapıları piroteknik malzemeler, Al ve Bor yakıtlarının, farklı oksitleyicilerin (metal oksit tozları) ve PVDF bağlayıcısının uygun oranlarda fiziksel karışımlarının yapılması ile elde edilmiştir. Her bir karışımın, detayları Bölüm 2.5'te anlatıldığı gibi, kullanılan ham maddelere ve gerçekleşen reaksiyona bağlı olarak farklı denklik oranları vardır. Her karışım için bu oran, Eşitlik 1 kullanılarak aşağıda verilen ana reaksiyonların (Denklem 1-6) eş zamanlı çözülmesi ile hesaplanmıştır.

$$\phi = \frac{\left(\frac{n_{\text{yakıt}}}{n_{\text{oksitleyici}}}\right)_{\text{gerçek durum}}}{\left(\frac{n_{\text{yakıt}}}{n_{\text{oksitleyici}}}\right)_{\text{stokiyometrik durum}}} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

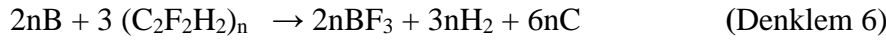
Yakıt ve Oksitleyicilerin Redoks Tepkimeleri:



Al ve PVDF Arasında Florinasyon Tepkimesi:



B ve PVDF Arasında Florinasyon Tepkimesi:



PVDF, içeriğindeki Flor sayesinde, karışım içerisinde bağlayıcı etkisinin yanı sıra oksitleyici görevi de görmektedir [37]. Bu nedenle denklik oranı, oksitleyici mol miktarı ($n_{\text{oksitleyici}}$), karışım içerisinde kullanılan PVDF bağlayıcısının mol miktarı + metal oksitin mol miktarı ($n_{\text{PVDF}} + n_{\text{metal oksit}}$) olarak hesaplanmıştır. Film yapılı malzemeler için hesaplanan denklik oranları Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Film yapılı karışımların hesaplanan denklik oranları.

Karışım Adı	Yakıt (% mol)	Oksitleyici (% mol)	Bağlayıcı (% mol)	Denklik Oranı
Al/CuO/PVDF (AICP)	Al: 50-75	CuO: 20-35	PVDF: 1-10	2.7
Al/Fe ₂ O ₃ /PVDF(AIFP)	Al: 70-90	Fe ₂ O ₃ : 10-25	PVDF: 1-15	5.5
Al/MoO ₃ /PVDF (AIMP)	Al:70-90	MoO ₃ :10-25	PVDF: 1-10	5.7
B/CuO/PVDF(BCP)	B: 70-85	CuO: 10-30	PVDF: 1-15	6.2

Granül yapılu malzemeler ise Al ve B yakıtları ile farklı oksitleyicilerin fiziksel karışımlarının yapılması ile elde edilmiştir. Denklem 1-4 kullanılarak granül yapılu termitlerin denklik oranları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Granül yapılu karışımların hesaplanan denklik oranları.

Karışım Adı	Yakıt (% mol)	Oksitleyici (% mol)	Denklik Oranı	
Al/CuO (AIC)	Al: 50-75	CuO: 20-35	3.6	1.5
Al/Fe ₂ O ₃ (AIF)	Al: 70-90	Fe ₂ O ₃ : 5-20	3.3	2.0
Al/MoO ₃ (AIM)	Al:70-90	MoO ₃ :10-25	12.7	2.5
B/CuO (BC)	B: 70-85	CuO: 10-30	8	2.5

Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2 ‘de görüldüğü üzere tüm karışımlar yakıtça zengin olacak şekilde (denklik oranları >1) hazırlanmıştır.

3.3.1. Film Yapılı Piroteknik Malzemelerin Hazırlanması

a) PVDF Bağlayıcısının Çözdürülmesi

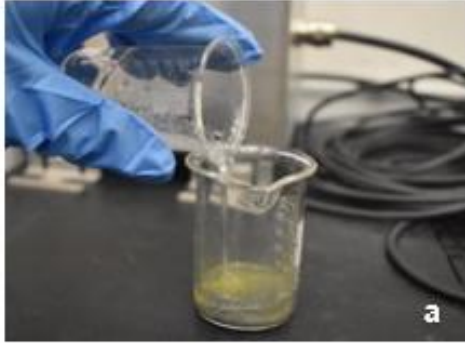
1g PVDF/10 ml DMF oranı kullanılarak hazırlanan bağlayıcı ve çözücünden oluşan karışım, cam vial içerisinde, 25 °C sıcaklığa ayarlı ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilerek çözdürülmüştür (Şekil 3.1a) DMF çözücüsü içerisinde çözünen PVDF bağlayıcısı, manyetik karıştırıcı üzerinde manyetik balık kullanılarak, 300 rpm hızda birkaç dakika boyunca karıştırılarak tamamen çözülmüştür. (Şekil 3.1b)



Şekil 3.1. a) Ultrasonik banyoda DMF içerisinde PVDF’ in çözdürülmesi b) Tamamen çözünen PVDF’nin görüntüsü.

b) Bağlayıcı + Solvent Karışımı İçerisine Metal ve Oksitleyici Eklenmesi

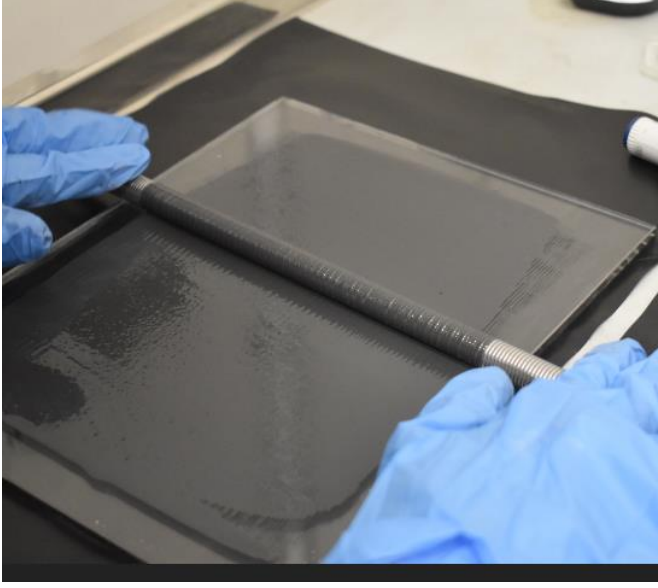
Tamamen çözünen ve akışkan bir kıvam alan bağlayıcı, başka bir vial içerisinde kuru şekilde karıştırılan metal ve oksitleyicinin üzerine, Şekil 3.2.a'da görüldüğü gibi eklenmiştir. Hazırlanan karışım manyetik karıştırıcı üzerine alınmıştır ve 600 rpm hızda yaklaşık 30 dakika boyunca manyetik balık kullanılarak fiziksel karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2.b).



Şekil 3.2.a) Metal ve oksitleyici içeren kuru karışım içerisine PVDF eklenmesi b) Manyetik karıştırıcı üzerinde tüm bileşenlerin fiziksel olarak karıştırılması.

c) Film Yapının Elde Edilmesi

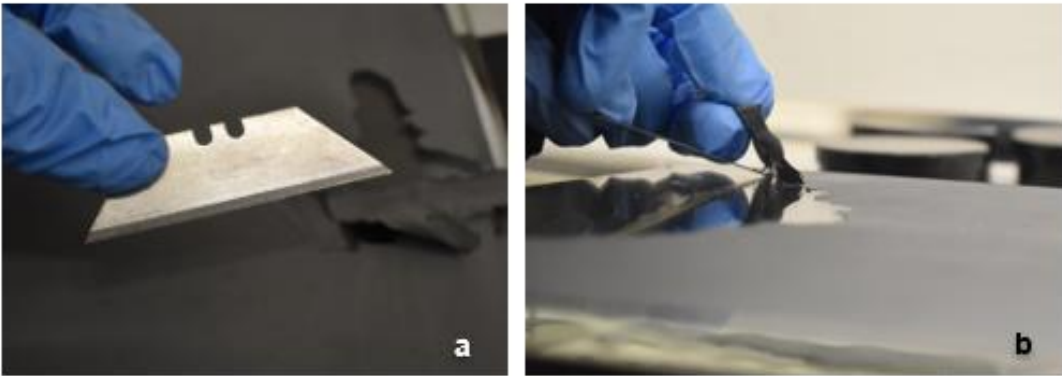
Çözünmüş bağlayıcı içerisinde metal ve oksitleyicinin iyi bir şekilde dağılması ile elde edilen akışkan yapılu karışım, borosilikat cam üzerine dökülmüştür. Cam üzerine dökülen malzeme, Mayer Rod kullanılarak uygun film yapısına getirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Film yapıların Mayer Rod ile yapım süreci.

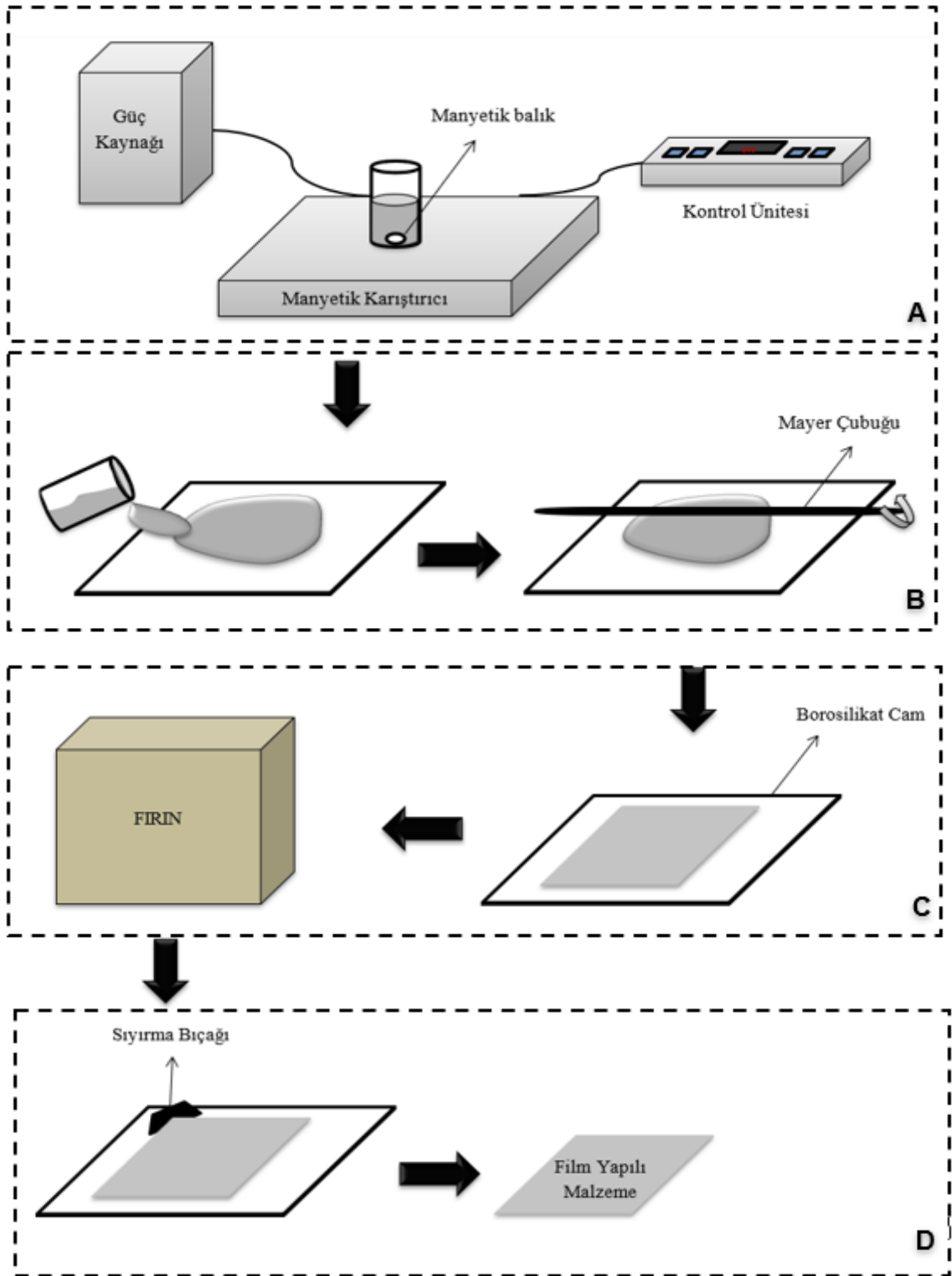
d) Film Yapılı Piroteknik Malzeme Kurutma Prosesi

Cam üzerinde Mayer Rod ile elde edilen film yapılı piroteknik malzeme, içerisindeki çözücünün buharlaşması için 60 °C sıcaklığa ayarlanmış fırın içerisinde yaklaşık 12 saat boyunca kurutulmuştur. Kuruyan film yapılar sıyrma bıçağı (razor blade) yardımıyla (Şekil 3.4.a) ya da malzeme yapısına bağlı olarak kendiliğinden cam üzerinden ayrılmıştır ve Elektrostatik Boşalımdan (ESD) etkilenmeyen kutularda muhafaza edilmiştir (Şekil 3.4.b).



Şekil 3.4.a) Film yapıların borosilikat cam üzerinden ayrılması için kullanılan sıyrma bıçağı b) Kurutulan malzemenin cam üzerinden ayrılması.

Film yapılı pirotekniklerin üretimine dair proses detayları aşamalı olarak Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Prosesin ilk aşamasında tanımlanan A bölümü, metal, oksitleyici ve bağlayıcı malzemelerin manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmasını, B bölümü ise hazırlanan bu karışımın borosilikat cam üzerine dökülmesini ve Mayer Rod kullanılarak film yapıya dönüştürülmesini göstermektedir. Bu aşamadan sonra hazırlanan film yapıların fırın içerisinde kurutulma süreci C aşaması olarak tanımlanmaktadır. Son olarak, kurutma işlemi tamamlanan film yapılar, sıyırma bıçağı kullanılarak borosilikat cam yüzey üzerinden D aşamasında gösterildiği gibi ayrılmaktadır.

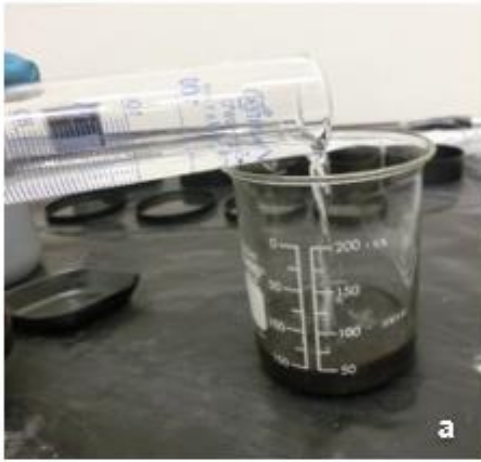


Şekil 3.5.A) Metal, oksitleyici ve bağlayıcının manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılması B) Malzemenin borosilikat cam üzerine dökülmesi ve Mayer Rod ile film formuna getirilmesi C) Film yapının fırın içerisinde kurutulması D) Kurutulmuş film yapının sıyırma bıçağı ile cam yüzey üzerinden ayrılması.

3.3.2. Granül Formda Termit Malzemelerin Hazırlanması

a) Hekzan Ortamında Metal ve Oksitleyicinin Karıştırılması

Metal ve oksitleyici içeren kuru karışım hazırlanmış, hazırlanan karışım oranına bağlı olarak belirlenen hacimde Hekzan (30-120 ml) karışım içerisine eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerinde manyetik balık kullanılarak 30 dakika boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Karışma sonrası granül malzemelerin tamamen dibе çökmesi için yaklaşık 10 dakika beklenmiş (Şekil 3.7.a) ve daha sonra karışım içerisindeki fazla Hekzan başka bir behere aktarılmıştır.



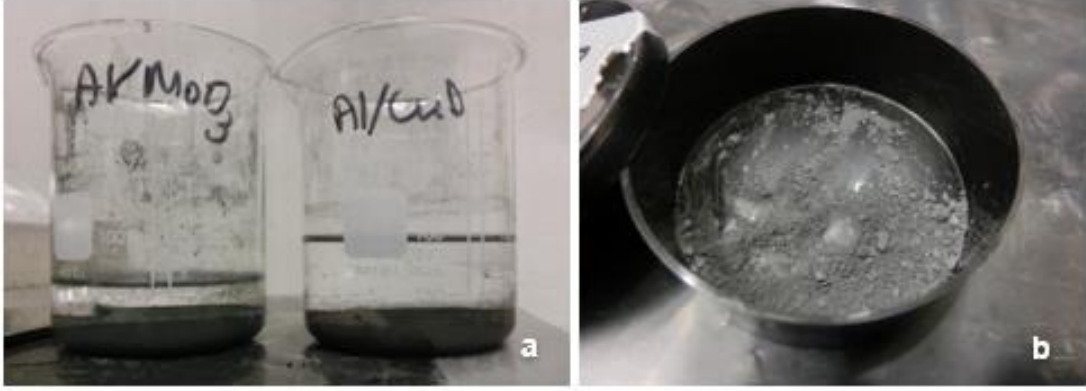
Şekil 3.6.a) Metal ve oksitleyici malzeme içerisine Hekzan eklenmesi b) Eklenen tüm malzemelerin manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılması.

b) Granül Malzeme Kurutma Prosesi

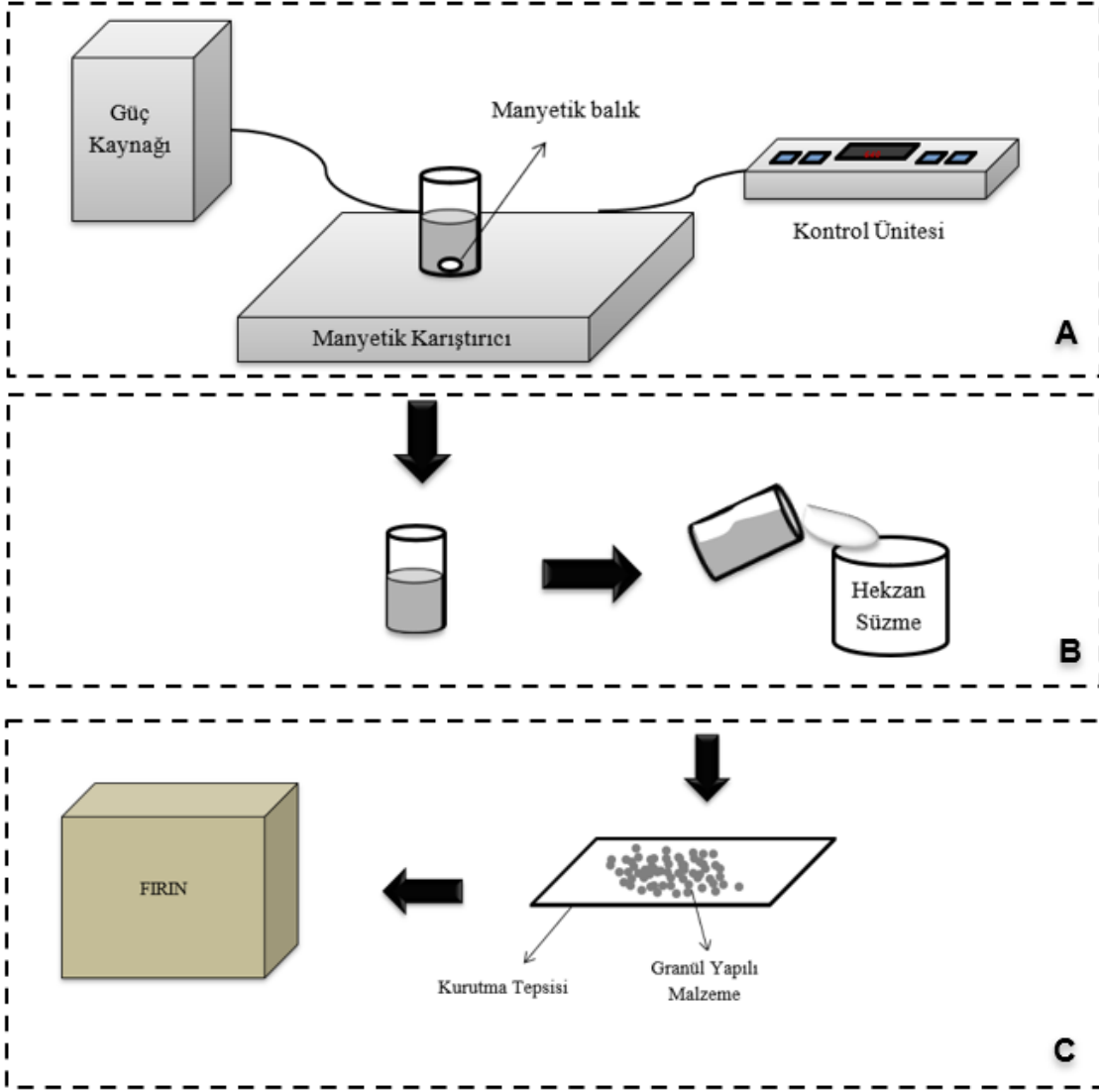
Hekzan, başka bir behere aktarıldıktan sonra (Şekil 3.7.a) kalan Hekzan'ın numune içerisinden tamamen uçurulması için malzemeler tepsi üzerine dökülerek, 60 °C sıcaklığa ayarlı fırın içerisinde yaklaşık 12 saat bekletilmiştir. Tamamen kurutulmuş granül malzeme ESD kutular içerisinde muhafaza edilmiştir (Şekil 3.7.b).

Granül yapıli termit malzemelerin üretimine dair proses detayları aşamalı olarak Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Granül yapıli termit üretiminin ilk aşamasında tanımlanan A bölümü, metal ve oksitleyici malzemelerin Hekzan ortamında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmasını temsil etmektedir. İkinci aşama olarak tanımlanan B bölümü,

karışım içerisinde Hekzan'ın uzaklaştırılmasını, C bölümü ise granül yapılı termitlerin fırın içerisinde kurutulma aşamasını göstermektedir.



Şekil 3.7.a) Hekzan içerisinde çöken granül malzemeler b) Kurutma işlemi sonucu elde edilen granül yapılı termit malzeme.



Şekil 3.8.A) Metal ve oksitleyici malzemenin manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılması B) Malzemenin içerisinde Hekzan'ın uzaklaştırılması C) Granül yapılı termitin fırın içerisinde kurutulması.

3.4. Karakterizasyon Testleri

3.4.1. Simultane Diferansiyel Taramalı Kalorimetre/Termogravimetrik Analiz (Simultane DSC/TGA (STA)) Yöntemi

Film ve granül yapılu piroteknik malzemelerin tutuşma sıcaklıklarını, ekzotermik/endotermik reaksiyonlarını ve bu reaksiyonlar sırasında gerçekleşen kütle değişimini belirlemek için NETZSCH STA 449 F3 simultane termal analiz cihazı kullanılmıştır.

Simultane DSC/TGA (STA) cihazı ile numune ısıtılırken ya da sıcaklık sabit iken açığa çıkan enerji miktarı ve kütle değişimi ölçülmüştür. Referans malzeme ile numune arasında alınan ya da verilen ısı farkı ve kütle değişimi sıcaklık ve zamana bağlı olarak gösterilmiştir. Test sonucunda elde edilen termogramlar, reaksiyon sırasında ortama ısı veriliyor ise ekzoterm (ekzotermik pik), reaksiyon sırasında ortamdan ısı alınıyor ise endoterm (endotermik pik) olarak yorumlanmaktadır.

Test sırasında, Alümina kroze içerisine yaklaşık 2-3 mg malzeme eklenmiş ve sistem 10 °C/dk. ısıtma hızı ile 800 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Teste başlamadan önce sistem vakum ortamında temizlenmiş ve test, 30 °C/dk hızla sisteme gönderilen Azot (N₂) gazı akımı altında gerçekleştirilmiştir.

3.4.2. Termogravimetrik Analiz (TG)-Kütle Spektroskopik Analiz (MS) Yöntemi

Kütle spektroskopisi (MS) ile birlikte kullanılan termogravimetrik analiz cihazı (TG) sayesinde, TG içerisinde sıcaklık artışına bağlı gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan yanma ürünleri incelenmektedir. Birleşik bir sistem olan TG-MS cihazında, TG cihazında reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ürünler ince kılcal borular ile MS cihazına iletilmektedir.

TGA Q500 cihazı kullanılarak Platinyum/Rubidyum (Pt/Rb) kroze içerisinde 1 mg numune, 90 ml/dk hızla gönderilen N₂ ortamında 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır. TG ile eş zamanlı olacak şekilde ince kılcal borular aracılığı ile Discovery marka MS cihazına iletilen ürünler cihaz tarafından okunmuştur.

3.4.3. X-ışını Difraktometrisi (XRD) Yöntemi

X-ışını difraktometrisi (XRD) yöntemi, analiz edilen numunenin sahip olduğu kristal fazların, gelen X-ışınlarını özellikli atomik dizilimlerine bağlı olarak kırması ve bu dizilimlere göre numune içerisindeki moleküllerin tespit edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu analiz ile piroteknik malzemelerin katı fazdaki yanma ürünlerinin tespiti ve yaklaşık kütlece yüzdesel oranları belirlenmektedir.

Kalorifik değer testinden çıkan yanma ürünlerinin içeriğini belirlemek için, Rigaku Miniflex 600 X-ışını Difraktometrisi (XRD) cihazı ve Cu-K α ışını kullanılmıştır. Cihaz tarafından okunan veriler, SmartLab Studio 2 programına aktarılmıştır ve PDF4+ (Powder Diffraction File) isimli database içerisinde yer alan sonuçlara göre değerlendirme yapılmıştır.

3.4.4. Bomba Kalorimetre Cihazı ile Kalorifik Değer Testi

Bomba kalorimetre cihazı, enerjik malzemelerin açığa çıkardıkları ısı enerjisini nicel olarak ölçmektedir. Test sırasında, basınca dayanıklı kroze içerisine numune yerleştirilmiştir. Yeterli uzunlukta kesilen Nikel-Krom (Ni-Cr) tel, numune ile temas edecek şekilde düzenek içerisine sabitlenmiştir. Krozenin yerleştirildiği ve bomba olarak adlandırılan hazne etrafında bulunan su, ısıtılan telin numuneyi yakması sonucu yayılan enerji sayesinde ısınmaya başlamıştır. Bu sıcaklık farkına göre, belirli bir kütledeki numunenin açığa çıkardığı ısı enerjisi cihaz tarafından hesaplanmıştır.

Film ve granül yapıları piroteknik malzemelerin yanma sonrası açığa çıkardıkları ısı enerjisini belirlemek için Parr 6200 Bomba Kalorimetre cihazı kullanılmıştır. Numuneyi tutuşturacak tel Ni-Cr alaşımı malzemenin yapılmıştır ve numune ile temas edecek uzunlukta (~10 cm) kesilmiştir. Test sırasında paslanmaz çelik kroze kullanılmış ve kroze içerisine yaklaşık olarak 1-1.5 gram malzeme yerleştirilerek testler Argon gazı ortamında yapılmıştır.

3.4.5. Statik Temas Açısı (Gonyometre) Ölçüm Yöntemi

Statik temas açısının (θ) belirlenmesi için KSV Attension Theta cihazı ile oda sıcaklığı (20-22°C) koşullarında analizler gerçekleştirilmiştir. Yöntemde, numune üzerine damlatılan sıvının damlacık görüntüleri kaydedilmektedir ve damlanın zamana bağlı

olarak katı yüzey üzerindeki davranışı analiz edilmektedir. Sonuç olarak, katı bir yüzeyin bir sıvı tarafından ıslatılabilirlik oranı belirlenirken, elde edilen açı derecesi, katı yüzeyin hidrofobikliği hakkında bilgi vermektedir.

Analiz için yaklaşık 1.5-1.7 μ L hacminde su damlası, numune üzerine damlatılmıştır. Numune üzerine damlatılan su 5 saniye boyunca görüntülenmiştir ve yüzeydeki suyun numune ile yaptığı temas açısı cihaz tarafından ölçülmüştür.

3.4.6 B.E.T (Brunauer, Emmet ve Teller) Metodu ile Yüzey Alanı Analizi

Piroteknik karışımlarda kullanılan metal, yarı-metal tozları ve oksitleyicilerin yüzey alanlarını belirlemek için B.E.T metodu ile yüzey alanı analizi yapılmıştır. Azot (N_2) gazının, numune üzerindeki fiziksel adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri ile ham maddelerin yüzey alanı ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Testler, Quantachrome Nova 2200e cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Her bir ham madde için (yaklaşık 3 gram), erime sıcaklıklarının yaklaşık yarısı olacak şekilde (maksimum 300°C) degas sıcaklığı seçilmiştir.

3.4.7. ICT-Code Bilgisayar Programı ile Yapılan Teorik Hesaplamalar

ICT Termodinamik-Code, piroteknik malzemelerin performanslarını teorik olarak hesaplayan, programa girdi yapılan kimyasal malzemelerin yüzdesine bağlı olarak kimyasal denklilikleri içerisindeki algoritma ile çözen, NASA tarafından geliştirilmiş bir programdır.

Farklı yanma proseslerine ait kimyasal denklilikleri, sıcaklık ve basınç gibi parametrelere bağlı olarak çözmektedir ve yanma sonucu oluşacak ürün ve ısı çıktıları hakkında teorik bilgi vermektedir.

3.5. Çalışma İçerisinde Etkisi İncelenen Parametreler

Tez çalışması kapsamında hazırlanan film ve granül yapılı piroteknik malzemelerin reaksiyon sonrası açığa çıkardıkları ısı ve ürünler üzerinde etkisi incelenen parametreler şu şekildedir;

- Film ve granül yapılar arasındaki farklılık olan bağlayıcı malzemenin tutuşma sıcaklığı ve kalorifik değer üzerinde etkisi
- Farklı oksitleyiciler ile hazırlanan granül yapılı termitlerin denklik oranlarının açığa çıkardıkları katı ürün miktarları üzerinde etkisi ve denklik oranının kalorifik değer üzerinde etkisi
- Farklı oksitleyiciler ve Al ile hazırlanan granül yapılı termitlerde kullanılan oksitleyicilerin kalorifik değer üzerinde etkisi
- Al ve B yakıtları ile hazırlanan film ve granül yapılı malzemelerde kullanılan yakıtların kalorifik değer üzerinde etkisi
- Film ve granül yapılı piroteknik malzemelerin teorik ve deneysel kalorifik değerlerinin karşılaştırılması

Malzemeler üzerinde etkili olan parametreler ve bu parametrelerin incelendiği analizler Çizelge 3.3'te verilmektedir.

Çizelge 3.3. Hazırlanan piroteknik karışımlara etki eden parametreler ve parametrelerin incelendiği analizler.

Malzeme Adı	İncelenen Parametre	Etkinin İncelendiği Analiz
Yakıt + Oksitleyici Yakıt + Oksitleyici + PVDF	Bağlayıcı Var/Yok	Tutuşma Sıcaklığı (STA) ve Kalorifik Değer (Bomba Kalorimetre)
Yakıt + Oksitleyici Yakıt + Oksitleyici + PVDF	Teorik ve Deneysel Veriler	Kalorifik Değer
AIM AIF AIC	Denklik Oranı	Yanmış Katı Ürün Miktarları (XRD)
AIM AIF AIC	Oksitleyici Türü	Kalorifik Değer
AIC BC AICP BCP	Yakıt Türü	Kalorifik Değer
AIM AIF AIC BC	Denklik Oranı	Kalorifik Değer

4. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında, hazırlanan film ve granül yapıları termit malzemelerin tutuşma sıcaklıkları, tutuşmaları sonrası açığa çıkardıkları yanma ürünleri, yanma sonrası açığa çıkardıkları ısı enerjileri (kalorifik değerleri) belirlenmiş, teorik olarak hesaplanan kalorifik değerlerin deneysel veriler ile karşılaştırılması yapılmış ve hazırlanan film yapılarının hidrofobik özelliklerinin temas açısı ile belirlenmesine ait sonuçlar incelenmiştir.

4.1. Simultane Diferansiyel Taramalı Kalorimetre/Termogravimetrik Analiz (STA) ve Termogravimetrik Analiz (TG)-Kütle Spektroskopik Analiz (MS)

4.1.1. Film Yapılı Piroteknik Malzemeler için Elde Edilen Sonuçlar

Simultane DSC/TGA, enerjik malzemelerin tutuşma sıcaklıklarını, reaksiyonlar sonucu oluşan ekzotermik ve endotermik pikleri belirlemek için yapılan önemli bir karakterizasyon testidir. TG-MS analizi ise pirotekniklerin yanma reaksiyonları sonucunda açığa çıkan gaz ürünlerini tespit etmektedir. Analize ait grafiklerde verilen AMU (atomic mass unit) değerleri gaz ürünlerin molekül ağırlıklarını temsil etmektedir. (Örn. H₂: AMU:2)

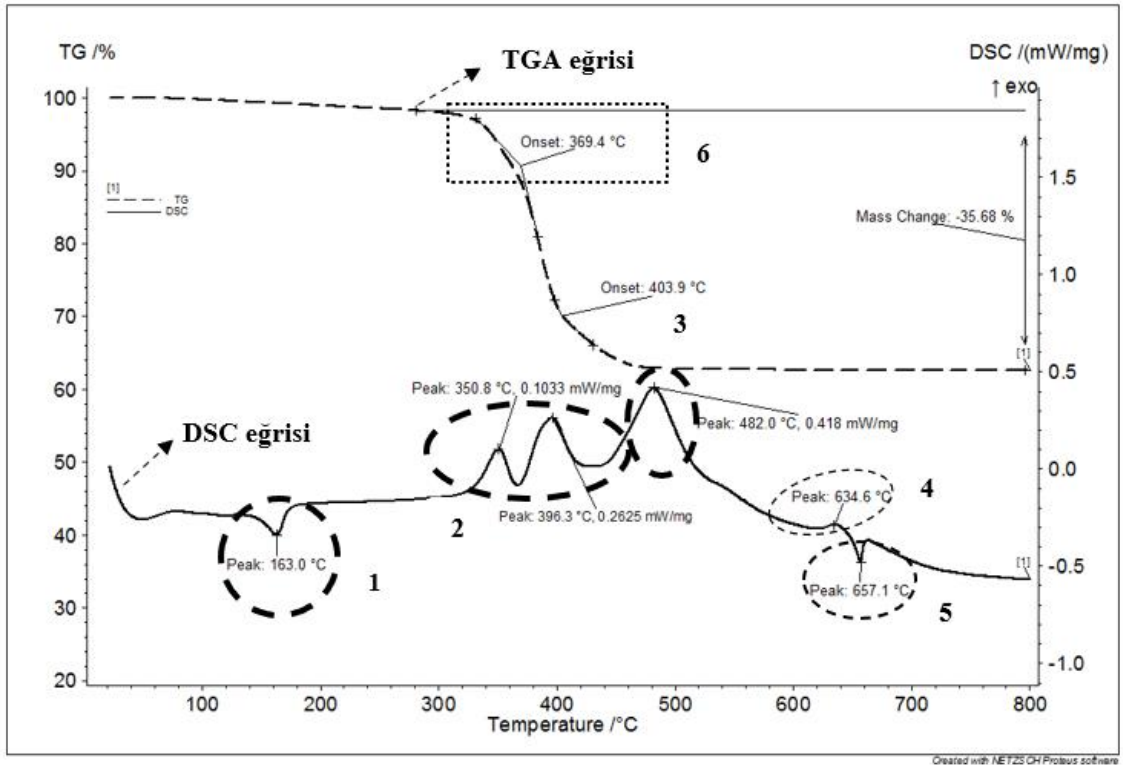
AlCP (Al/CuO/PVDF) film yapıları piroteknik malzemesine ait DSC/TGA termogramı Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Hazırlanan tüm film yapılarının DSC termogramlarında 155-165 °C arasında görülen endotermik pik, PVDF bağlayıcısının erime noktasını temsil etmektedir (Şekil 4.1’de gösterilen, 1 numaralı pik). Alüminyum içeren tüm karışımların DSC termogramlarında 655-670 °C sıcaklıkları arasında görülen endotermik pik ise Alüminyum’un erime noktasını göstermektedir (Şekil 4.1’de gösterilen, 5 numaralı pik). STA grafiklerinde DSC eğrisi sağ sütundaki değerlere göre, TGA eğrisi ise sol sütundaki değerlere göre incelenmektedir.

Şekil 4.1’de verilen DSC termogramında 350.8 °C ve 396.3 °C ’de oluşan 2 ve 3 numaralı ekzotermik pikler, numune içerisindeki CuO ile PVDF’nin reaksiyon verdiğini göstermektedir. Bu reaksiyonlar sırasında CuO bileşiğinin oksijeni, PVDF içerisindeki hidrokarbonları oksitlemektedir ve reaksiyon sonucunda su buharı (H₂O), Hidroksit (OH⁻) ve Karbondioksit (CO₂) gazları açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan H₂O, OH⁻ ve CO₂, Şekil

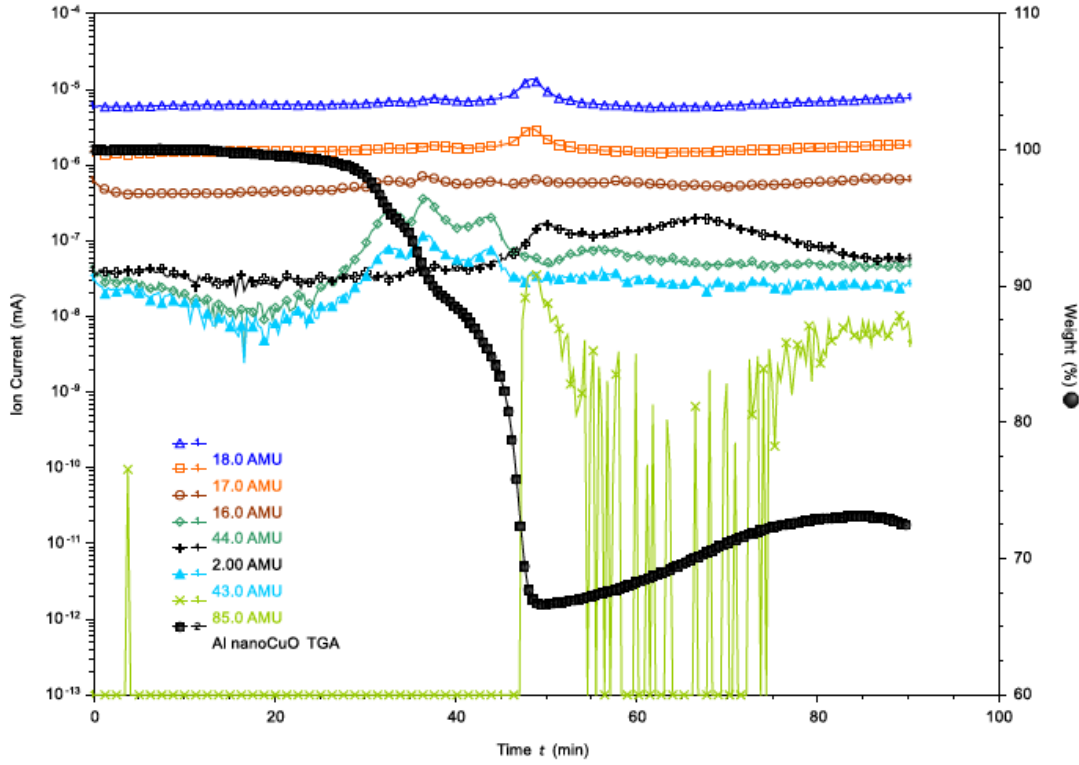
4.2’de verilen AlCP film yapılı piroteknik malzemesinin TG-MS sonuç grafiğinde sırasıyla AMU:18, AMU:17 ve AMU:44 olarak gösterilmektedir. Ayrıca, yaklaşık 350 °C’de PVDF bağlayıcısı bozunmaya başlamaktadır ve bozunma sonucu oluşan 2-Florovinil ($C_2H_2F^+$ AMU:44) TG-MS analiz sonuçlarında görülmektedir. (Şekil 4.2)

482 °C’de oluşan 3 numaralı ekzotermik pik ve 2 numaralı pik Al ile PVDF arasında gerçekleşen reaksiyonu temsil etmektedir ve reaksiyon sonucunda oluşan AlF_3 gazı (AMU:85) Şekil 4.2’de gösterilen TG-MS sonuçlarında görülmektedir. Son olarak Al’nin erime noktasından önce 634.6 °C’de oluşan 5 numaralı ekzotermik pik ise, Al ve CuO arasında gerçekleşen termit reaksiyonu göstermektedir. Bu reaksiyon katı-katı fazlar arasında gerçekleşmiştir.

Şekil 4.1’de 6 numaralı eğrinin temsil ettiği TGA eğrisine göre yaklaşık 369.4 °C’de malzemenin yapısının bozunmaya başladığı görülmüştür ve tüm reaksiyonlar sonucunda malzemenin kütlelerinde yaklaşık %35.68 oranında azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.1. AlCP film yapılı piroteknik malzemesinin DSC/TGA termogramları.

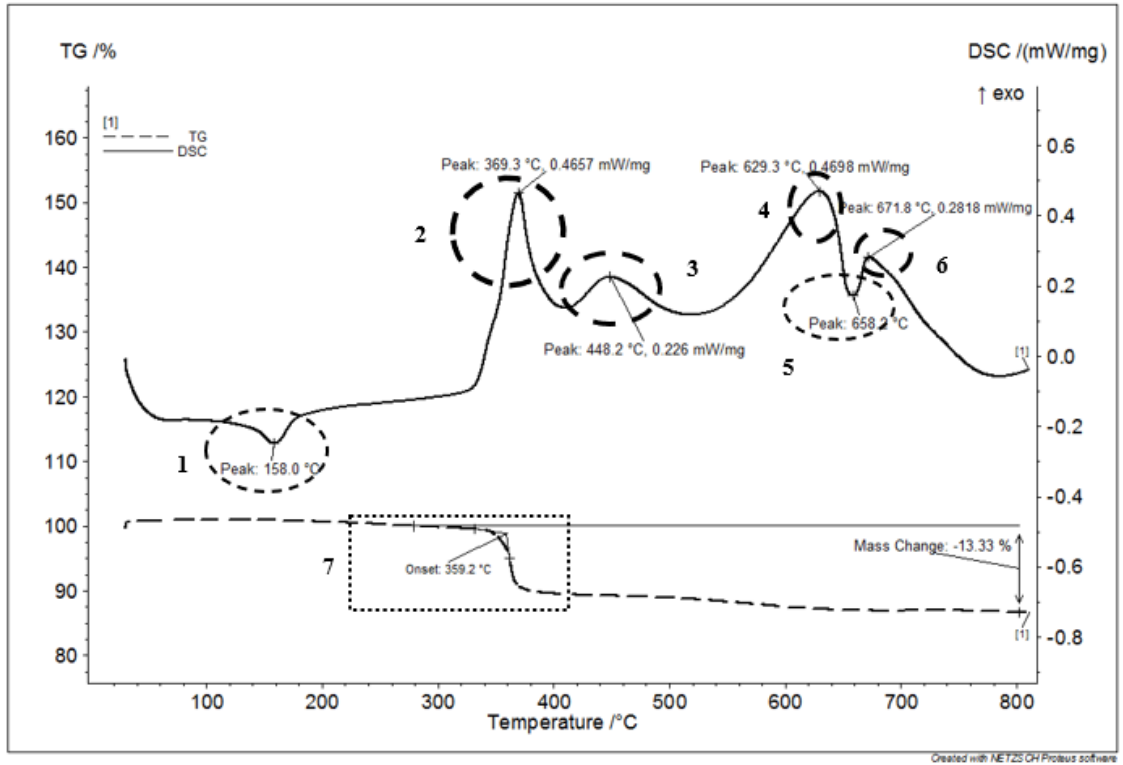


Şekil 4.2. AICP film yapılı piroteknik malzemesinin TG-MS grafiği.

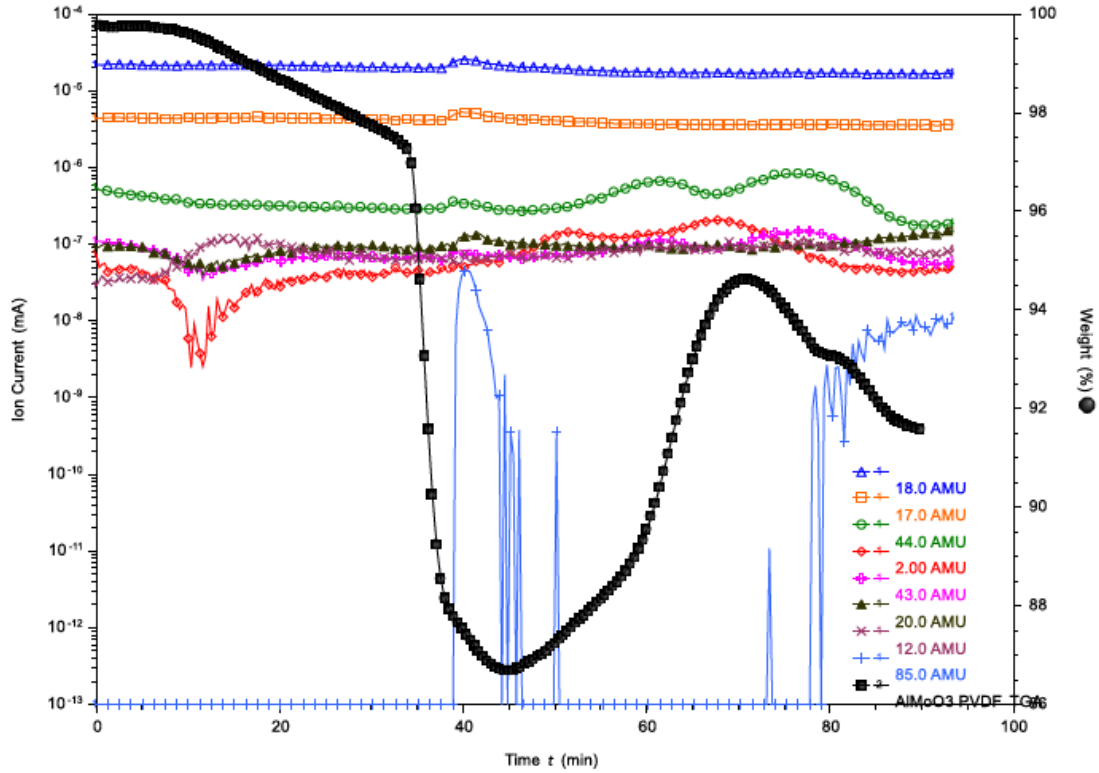
AlMP (Al/MoO₃/PVDF) film yapılı piroteknik malzemesine ait DSC/TGA termogramları Şekil 4.3'te gösterilmektedir. 1 ve 5 numaralı endotermik pikler AICP film yapısında belirtildiği üzere sırasıyla, PVDF ve Al metaline ait erime noktalarını tanımlamaktadır. Analiz sonucunda 4 ana ekzotermik pik oluştuğu görülmektedir. 350-450 °C arasında oluşan 2 ve 3 numaralı iki ekzotermik pik Al ile PVDF arasında gerçekleşen ve florinasyon olarak adlandırılan tepkimeyi temsil etmektedir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan ana ürünlerden AlF₃ (AMU:85) Şekil 4.4'te gösterilen TG-MS test sonuçlarında görülmektedir. Aynı zamanda 2 ve 3 numaralı ekzotermik pikler MoO₃ ve PVDF arasında gerçekleşen reaksiyonu göstermektedir. Şekil 4.4'te TG-MS sonuçları içerisinde gösterilen, OH⁻(AMU:17), H₂O(AMU:18), CO₂(AMU:44) gazları, MoO₃ ve PVDF arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan ürünlerdir. TG-MS sonuçlarında görülen, C₂H₂F⁺(AMU:44) molekülü PVDF bağlayıcısının yaklaşık 350 °C'de bozunması sonucu oluşmaktadır. 658.2 °C sıcaklıkta meydana gelen Al'nin erime noktasının öncesinde ve sonrasında oluşan 4 ve 6 numaralı ekzotermik pikler ise, Al ve MoO₃ arasında gerçekleşen termit reaksiyonu göstermektedir. Reaksiyon, 629.3°C'de

katı-katı fazlar arasında, Al eridikten sonra ise (671.8 °C) katı-sıvı fazlar arasında gerçekleşmiştir.

Şekil 4.3'te 7 numaralı eğrinin temsil ettiği TGA termogramına göre malzeme 359.2 °C'de bozunmaya başlamıştır ve gerçekleşen tüm reaksiyonlar sonucunda malzemenin kütlesinde yaklaşık %13.3 oranında azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.3. AlMP film yapılı piroteknik malzemesinin DSC/TGA termogramları.

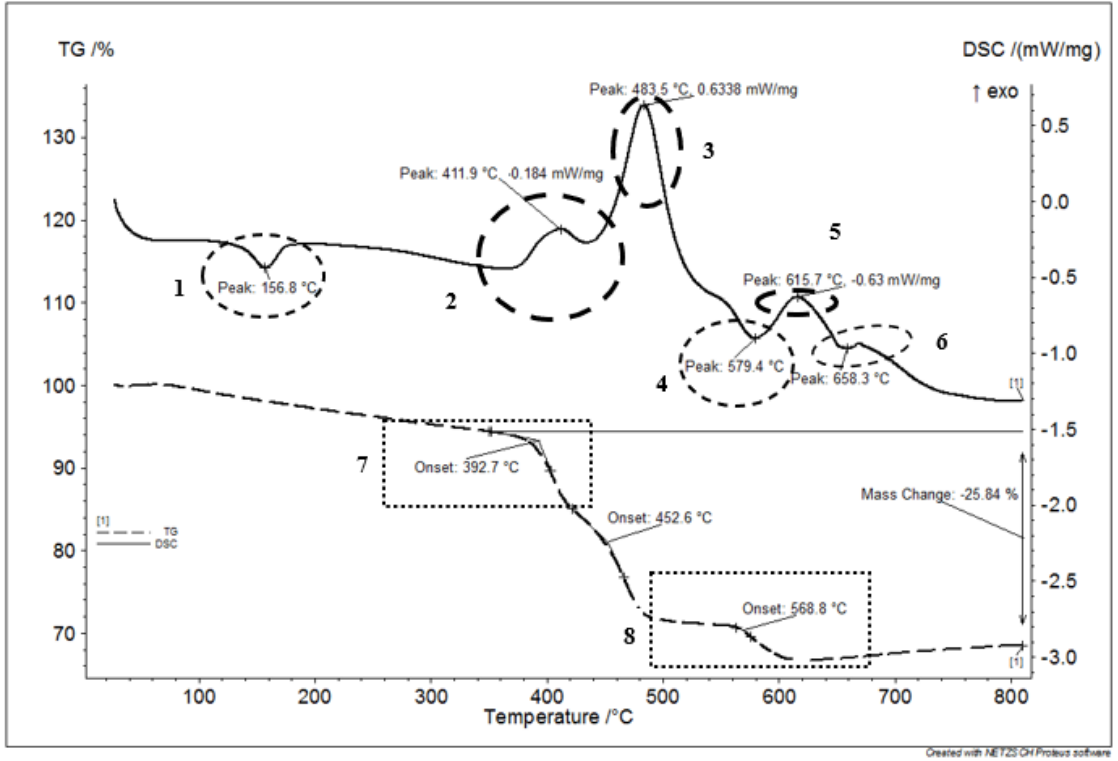


Şekil 4.4. AIMP film yapıli piroteknik malzemesinin TG-MS grafiği.

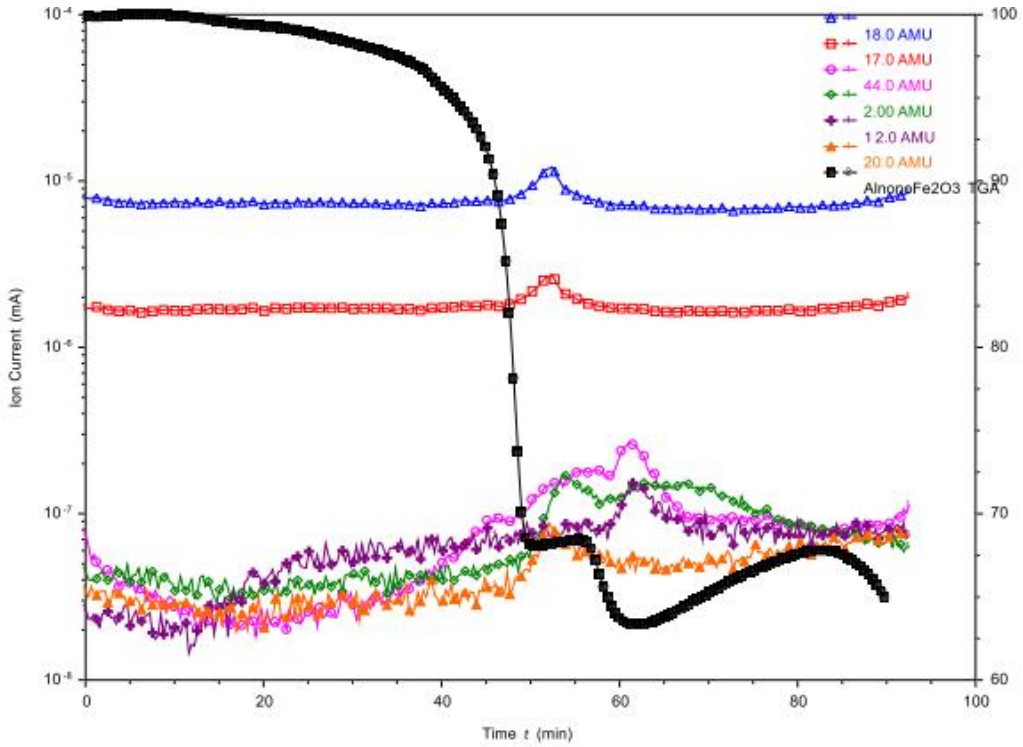
Şekil 4.5'te verilen AIFP (Al/Fe₂O₃/PVDF) film yapıli piroteknik malzemesine ait DSC termogramı incelendiğinde, 390-420 °C arasındaki oluşan 2 ve 3 numaralı pikler, PVDF bağlayıcısının hem Al hem Fe₂O₃ ile reaksiyon verdiğini göstermektedir. Bu reaksiyonlar sonucu, H₂(AMU:2), C(AMU:12), CO₂(AMU:44), H₂O (AMU:18) ve OH⁻(AMU:17) molekülleri oluşmuştur ve bu ürünler Şekil 4.6'da verilen TG-MS sonuçları ile desteklenmektedir. 4 numaralı endotermik pik (579.4 °C) ise Fe₂O₃ 'ün indirgenme reaksiyonunu temsil etmektedir.

615.7 °C' de oluşan 5 numaralı ekzotermik pik ise Al ve Fe₂O₃ arasında gerçekteşen termit reaksiyona aittir. 658.3 °C Al erimeden önce gerçekteşen bu reaksiyon katı-katı fazlar arasında olmaktadır.

Şekil 4.5'te gösterilen TGA eğrisine göre malzemenin bozunması iki aşamada gerçekteşmektedir. 7 numaralı eğri içerisinde gösterilen 392.7 °C'de malzeme bozunmaya başlamaktadır ve 8 numaralı ikinci eğrinin temsil ettiği 568.8 °C'de ise ikinci bozunma gerçekteşmektedir. Gerçekteşen tüm reaksiyonlar sonucunda malzemenin kütlesinde yaklaşık %25.84 oranında azalma meydana gelmiştir.

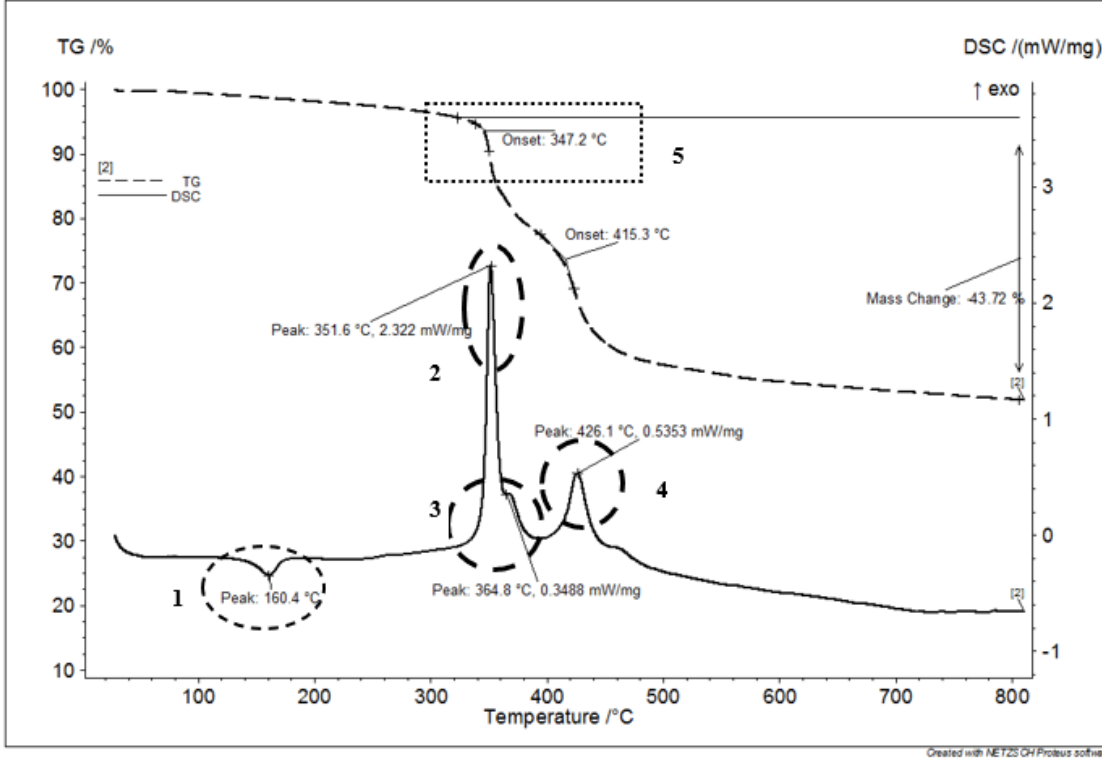


Şekil 4.5. AlFP film yapılı piroteknik malzemesinin DSC/TGA termogramları.



Şekil 4.6. AlFP film yapılı termit malzemesinin TG-MS grafiği.

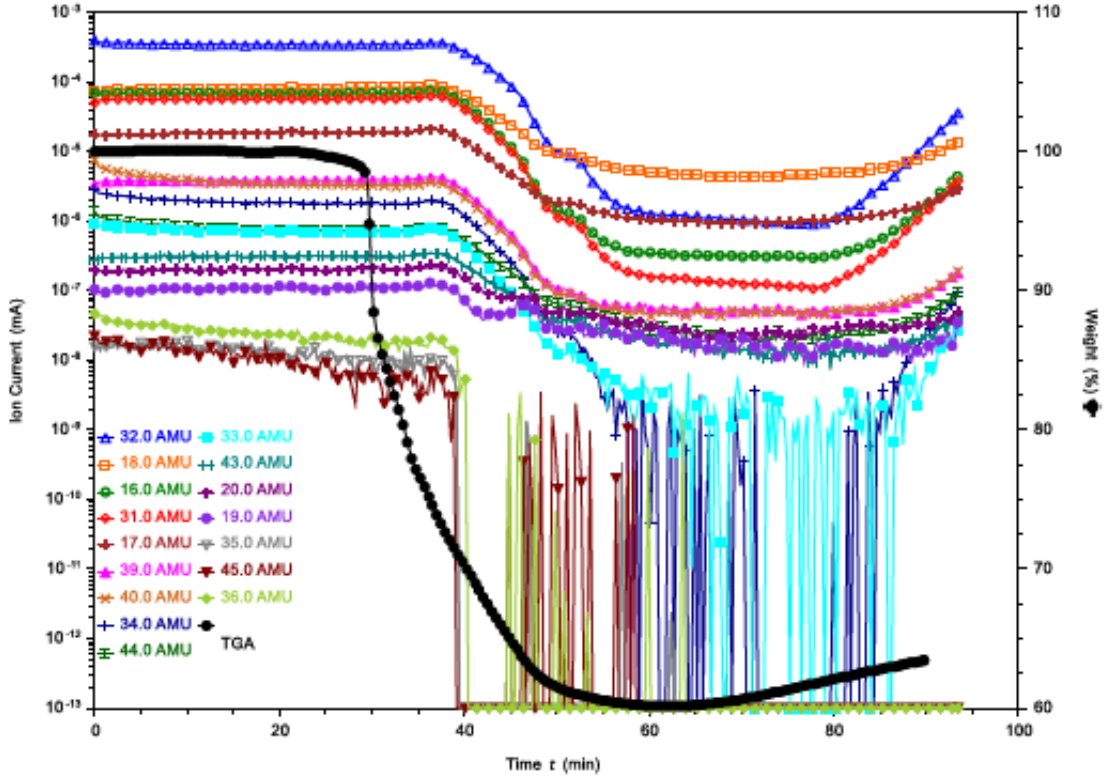
Yakıt olarak Bor yarı-metalinin, oksitleyici olarak CuO, bağlayıcı olarak PVDF'nin kullanıldığı BCP (B/CuO/PVDF) film yapılı piroteknik malzemesine ait DSC/TGA termogramı Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. BCP film yapılı piroteknik malzemesinin DSC/TGA termogramları.

Termogramlar incelendiğinde, 160.4 °C'de PVDF bağlayıcısının erime noktasında oluşan 1 numaralı endoterm haricinde üç ekzotermik pik görülmektedir. 2 numaralı ekzoterm (birinci ekzoterm, 351.6 °C), CuO ile PVDF arasındaki reaksiyonu temsil etmektedir. Bu reaksiyonlar sırasında CuO bileşiğinin oksijeni PVDF içerisindeki hidrokarbonları oksitlemektedir ve reaksiyon sonucunda H₂O CO₂ ve OH⁻ gazları Şekil 4.8'de verilen TG-MS sonuçları içerisinde sırasıyla AMU:18, AMU:44 ve AMU:17 olarak gösterilmektedir. 3 numaralı pik (ikinci ekzoterm, 364.8 °C) ise Bor ve PVDF arasında gerçekleşen florinasyon tepkimesini temsil etmektedir. Bor ve CuO arasında gerçekleşen termit tepkimesi sonucu 4 numaralı pik (üçüncü ekzoterm 426.1 °C) oluşmaktadır.

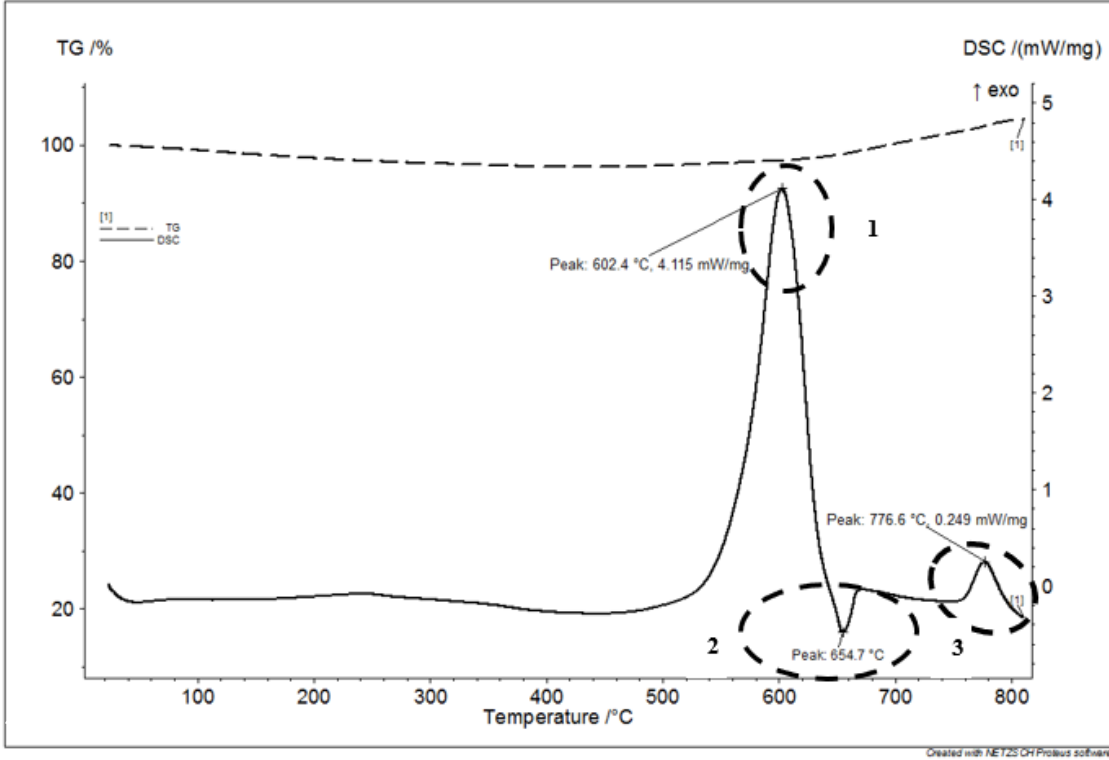
Şekil 4.7'de 5 numaralı eğri içerisinde gösterilen TGA termogramına göre malzeme 347.2 °C'de bozunmaya başlamıştır. Gerçekleşen tüm reaksiyonlar sonucunda malzemenin kütlelerinde yaklaşık %43.72 oranında azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.8. BCP film yapıli piroteknik malzemesinin TG-MS grafiği.

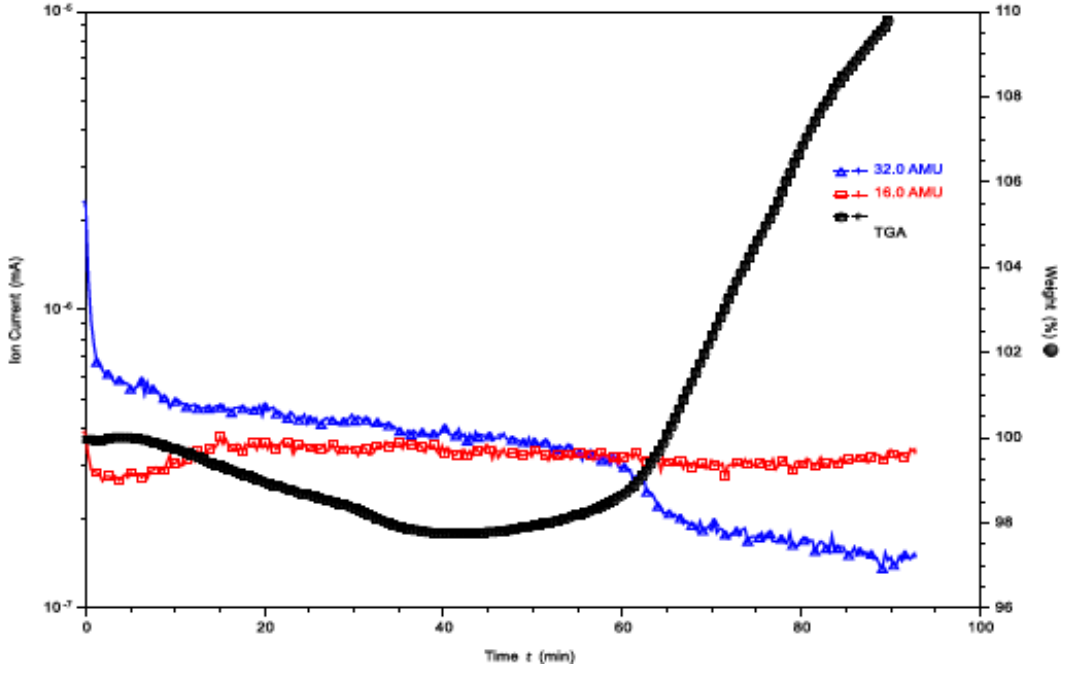
4.1.2. Granül Yapılı Termit Malzemeler için Elde Edilen Sonuçlar

AIC (Al/CuO) granül yapıli termit malzemesine ait Şekil 4.9'da verilen DSC/TGA grafiğinde, 602.4 °C'de oluşan 1 numaralı ekzotermik pik Al ile CuO arasında gerçekleşen termit tepkimesini temsil etmektedir. Reaksiyon Al'nin erime noktasından önce (katı-katı fazlar arasında) gerçekleşmektedir. 2 numaralı endotermik pik ise (654.7 °C) Al'nin erime noktasına aittir. 3 numaralı pik ise (776.6 °C), sisteme gönderilen N₂ gazı ile eriyen Al arasında gerçekleşen tepkimeye aittir ve bu pik termit reaksiyonlara dâhil edilmemektir.



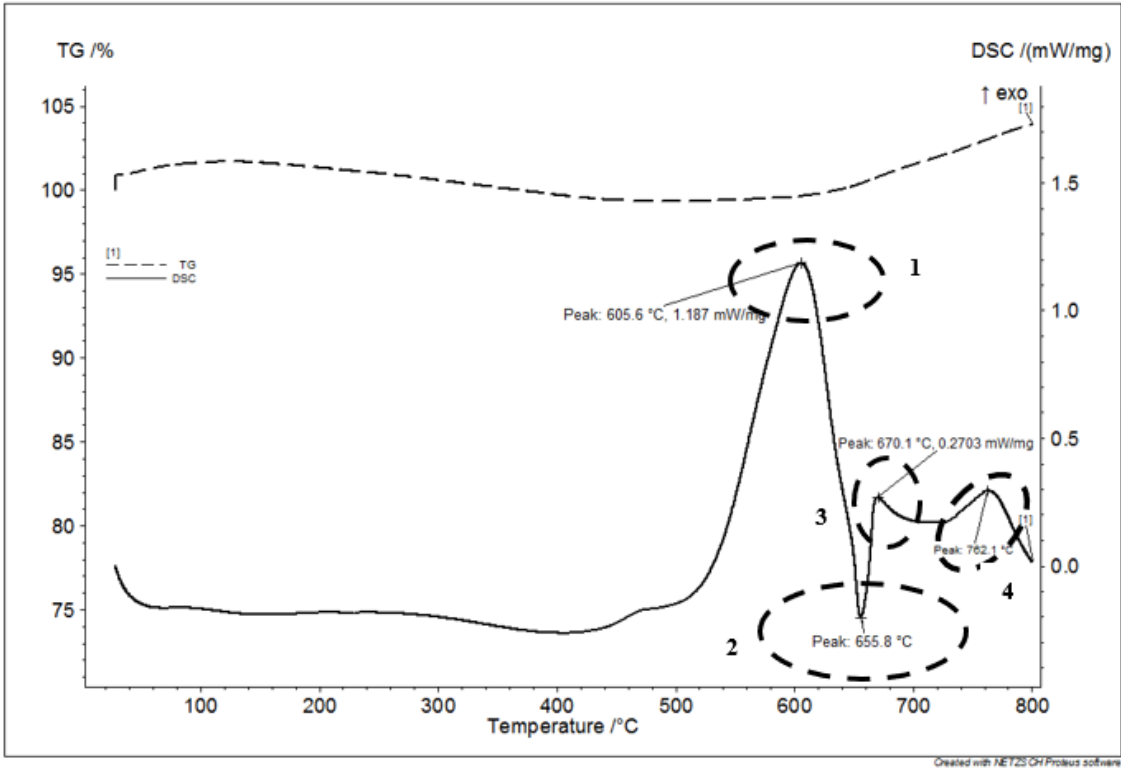
Şekil 4.9. AIC granül termit malzemesinin DSC/TGA termogramları.

Granül yapılı termitlerin yanma sonrası açığa çıkardıkları ürünleri tespit edebilmek için film yapılar ile benzer şekilde TG-MS testleri yapılmıştır. Ancak, granül yapılı termitlerin reaksiyon sonucu oluşturdukları yanma ürünleri katı formdadır. Gaz fazda oluşan tek ürün Alüminyumdur, ancak Alüminyum ortamdaki N₂ ile tepkime verdiği için tükenmektedir ve bu nedenle MS sonuçlarında görülmemektedir. Şekil 4.10'da verilen Al/CuO granül termit malzemesine ait TG-MS sonuçlarında, sadece CuO'nun bozunması sonucu açığa çıkan O₂ (AMU:32) tespit edilmiştir. Ek olarak, Al kullanılarak hazırlanan granül yapılı tüm termitlerin TGA grafiklerinde görülen kütle artışı, yaklaşık 660 °C'den sonra eriyen Al'nin N₂ gazı ile tepkimeye girmesinin bir sonucudur [77,78].

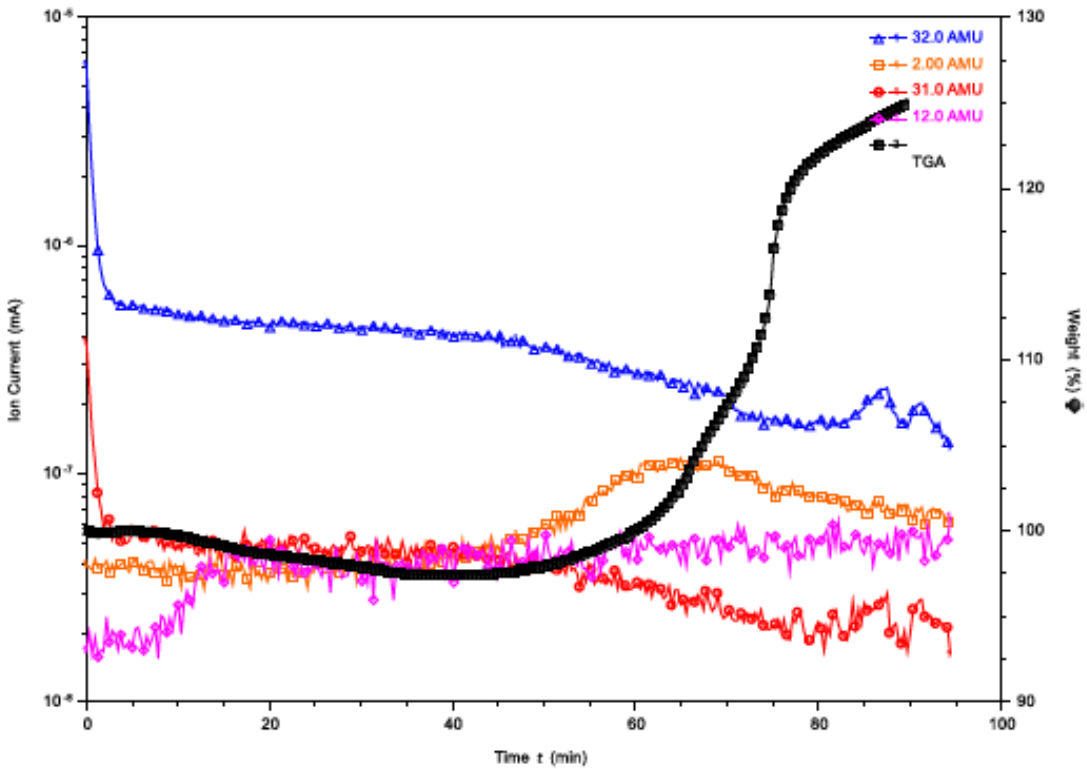


Şekil 4.10. Al/CuO granül termit malzemesinin TG-MS grafiği.

Şekil 4.11’de AIM (Al/MoO₃) granül yapıli termit malzemesine ait DSC/TGA termogramı yer almaktadır. Al’nin erime noktasına (655.8 °C) ait 2 numaralı endotermik pikten önce ve sonra oluşan, sırasıyla 1 ve 3 numaralı iki ekzotermik pik, Al ve MoO₃ arasında gerçekleşen termit reaksiyon sonucu oluşmuştur. 1 numaralı ekzotermik pike ait reaksiyon ilk olarak katı-katı fazlar arasında gerçekleşmiştir. 3 numaralı ekzotermik pike ait reaksiyon ise, Al eridikten sonra gerçekleştiği için katı-sıvı fazlar arasında gerçekleşmiştir. 4 numaralı pik ise (762.1 °C), sisteme gönderilen N₂ gazı ile eriyen Al arasında gerçekleşen tepkimeyi temsil etmektedir ve bu pik termit reaksiyonlara dâhil edilmemektir. MoO₃ oksitleyicisinin indirgenmesi sonucu açığa çıkan O₂ (AMU:32) molekülü Şekil 4.12’de verilen AIM termitine ait TG-MS sonuçlarında görülmektedir.

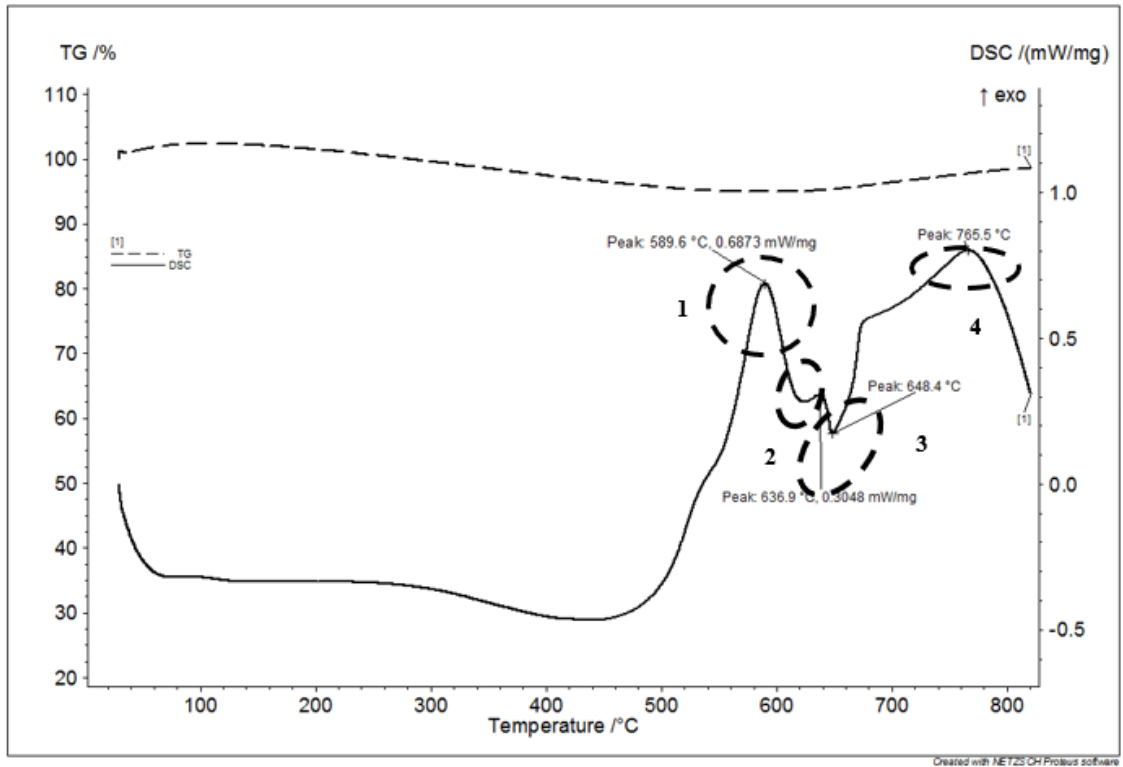


Şekil 4.11. AIM granül termit malzemesinin DSC/TGA termogramları.

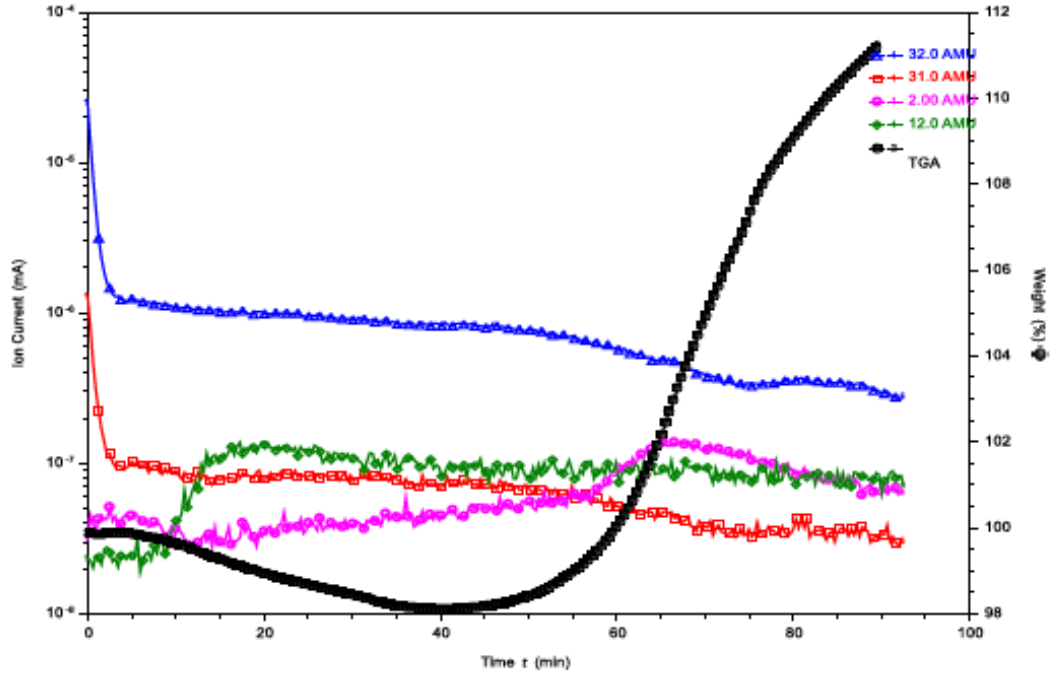


Şekil 4.12. AIM granül termit malzemesinin TG-MS grafiği.

AIF($\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) granül termitine ait Şekil 4.13'te verilen DSC/TGA termogramında, Al erimeden önce oluşan 1 ve 2 numaralı iki ekzotermik pik, Al ve Fe_2O_3 arasında gerçekleşen termit reaksiyonunu temsil etmektedir. Al kullanılarak hazırlanan diğer granül karışımları gibi, Al eridikten sonra N_2 ile tepkimeye girmiştir ve $765.5\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir ekzotermik pik daha oluşmuştur. Ancak bu pik, termit reaksiyonlarına dâhil edilmemektedir. Fe_2O_3 oksitleyicisinin indirgenmesi sonucu açığa çıkan O_2 (AMU:32) molekülü Şekil 4.14'te verilen AIF termitine ait TG-MS sonuçlarında görülmektedir.

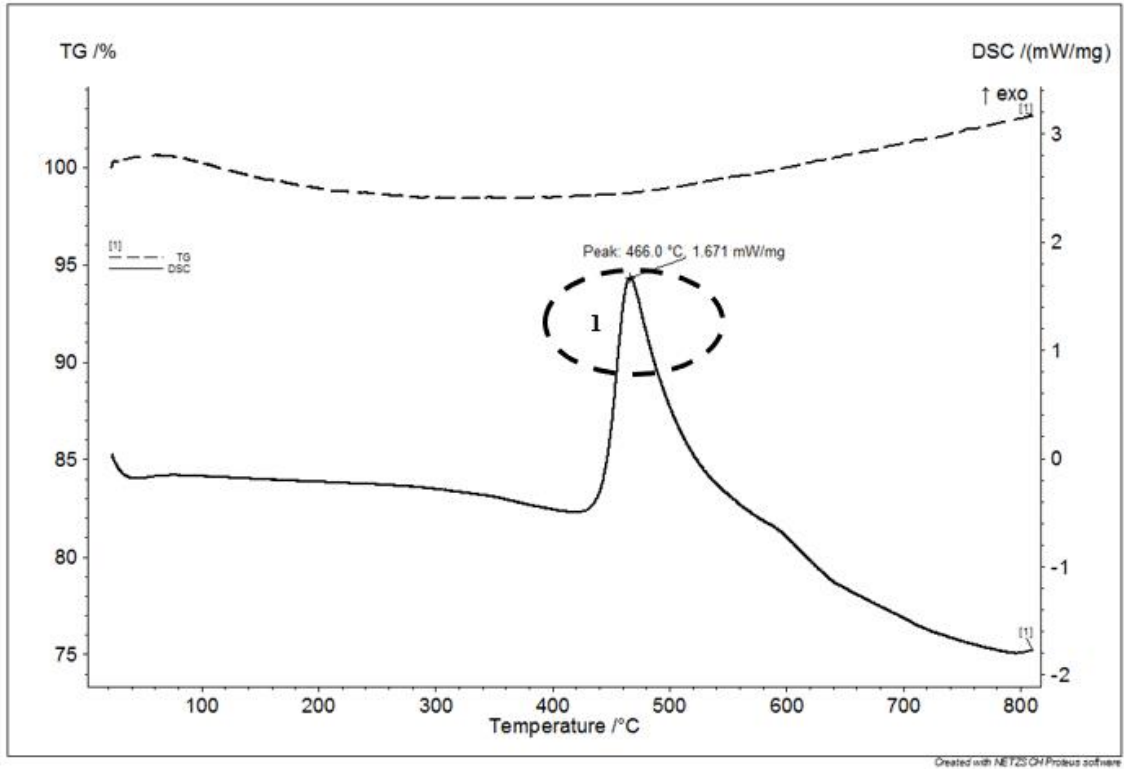


Şekil 4.13. AIF granül termit malzemesinin DSC/TGA termogramları.

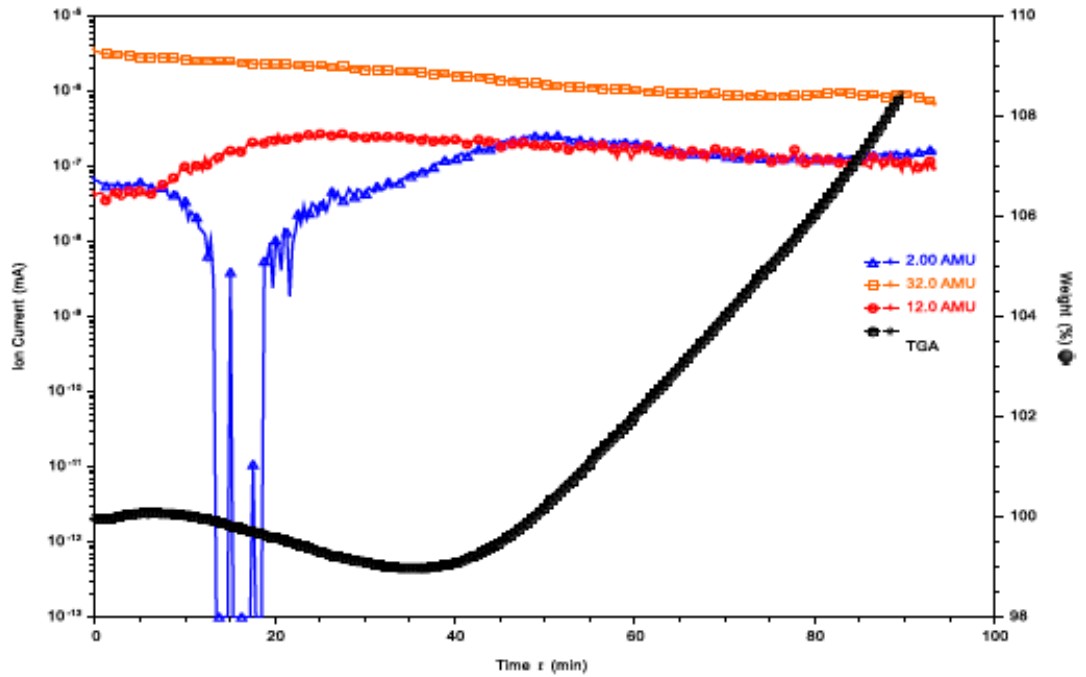


Şekil 4.14. AlF granül termit malzemesinin TG-MS grafiği.

Şekil 4.15'te verilen BC (B/CuO) termitine ait DSC/TGA grafiğinde, 466 °C'de oluşan ekzotermik pik, Bor ve CuO arasında gerçekleşen redoks tepkimesini temsil etmektedir. CuO oksitleyicisinin bozunması ile oluşan O₂ ise (AMU:32) Şekil 4.16'da verilmektedir. Şekil 4.15'te TG-MS sonuçları verilen BC granül termitinde meydana gelen kütle artışı, B₂O₃ tabakasının 450 °C'de erimesi ve buharlaşması ile açığa çıkan O₂ moleküllerinin Bor ile tepkime vermesi sonucu oluşmaktadır [79].



Şekil 4.15. BC granül termit malzemesinin DSC/TGA termogramları.



Şekil 4.16. BC granül termit malzemesinin TG-MS grafiği.

Tutuşma sıcaklığı, piroteknik malzemenin aktive olarak kendiliğinden yanma reaksiyonu vermeye başladığı ve bu noktada enerji açığa çıkardığı minimum sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Piroteknik malzemeler, enerjik malzeme türlerinden olan patlayıcı ve yakıtlara kıyasla daha çabuk tutuşabilen, hassas malzemelerdir. Kullanıldıkları sistemler gereği genellikle erken tutuşmaları ve başka bir sistemi aktive etmeleri beklenmektedir.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan film ve granül yapılu piroteknik malzemelerin her biri için tutuşma sıcakları tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de gösterilmektedir. Tutuşma sıcaklıkları tüm malzemeler için, DSC cihazı içerisinde inert bir ortamda (N₂), sistemin sıcaklığı 10°C/dk. arttırılarak, ilk ekzotermik pikin oluştuğu sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Granül ve film yapılu piroteknik malzemelerin tutuşma sıcaklıkları arasındaki fark incelediğinde, film yapıların granüllere kıyasla 100 ila 250 °C arasında daha erken tutuştuğu görülmektedir. Piroteknik malzemelerin tutuşma sıcaklıkları yanma karakteristiklerini belirlemek adına önemli bir parametre olduğu için, belirtilen bu fark malzemenin kullanılacağı sistem açısından önem taşımaktadır.

Granül yapılu piroteknik malzemelerde, reaksiyona giren ham maddeler birbirleri ile fiziksel temas halindedir. Karışıma dahil edilen her iki ana bileşen de katı fazdadır ve bu nedenle yanma reaksiyonu katı-katı fazlar arasında gerçekleşmektedir. Katı-katı fazlar arasında gerçekleşen reaksiyonlarda, metal ve oksitleyici birbirleri ile yeterince temas edemez ise, malzeme daha geç tutuşmaktadır. Malzemelerin daha kolay temas etmesini sağlamak ve dolayısıyla daha verimli bir reaksiyon ortamı oluşturarak tutuşma sıcaklığını öne çekmek adına, karışım içerisine bağlayıcı malzeme eklenmektedir. Aynı zamanda erime noktası düşük bağlayıcılar seçilerek, yanma reaksiyonunun tamamen katı bir ortam yerine katı-sıvı fazlar arasında daha verimli gerçekleştirmek mümkün olacaktır.

Çizelge 4.1. Film ve granül yapıli numunelere ait tutuşma sıcaklıkları.

Piroteknik Malzeme	Tutuşma Sıcaklığı (°C)
AIM	605.6
AIMP	369.3
AIF	589.6
AIFP	411.9
AIC	602.4
AICP	350.8
BC	466.0
BCP	351.6

Çizelge 4.1’de verilen tutuşma sıcaklıkları değerlendirildiğinde;

- Granül ve film yapılar arasında ölçülen tutuşma sıcaklığı farkı, film yapılar eklenen PVDF bağlayıcısı nedeniyle oluşmaktadır. PVDF, bağlayıcı görevi ile hem yakıt ve oksitleyicinin daha kolay temas etmesini sağlamakta, hem de içeriğindeki Flor sayesinde reaktif bir bağlayıcı olduğu için, ortamdaki yakıt ve oksitleyici ile reaksiyona girerek, tutuşma sıcaklığını öne çekmektedir.
- Ek olarak erime noktası 177 °C olan PVDF, katı-sıvı reaksiyon ortamı oluşturarak, yakıt ve oksitleyicinin daha kolay temas etmesini sağlamakta, bu sayede yanma reaksiyonunun daha çabuk gerçekteşmesine yardımcı olmaktadır.
- Ancak granül yapıli termit malzemeler de sahip oldukları yüksek tutuşma sıcaklıkları sayesinde, daha duyarsız (daha geç ve yavaş tutuşan) bir ürüne ihtiyaç duyulan sistemler için değerlendirilebilir.

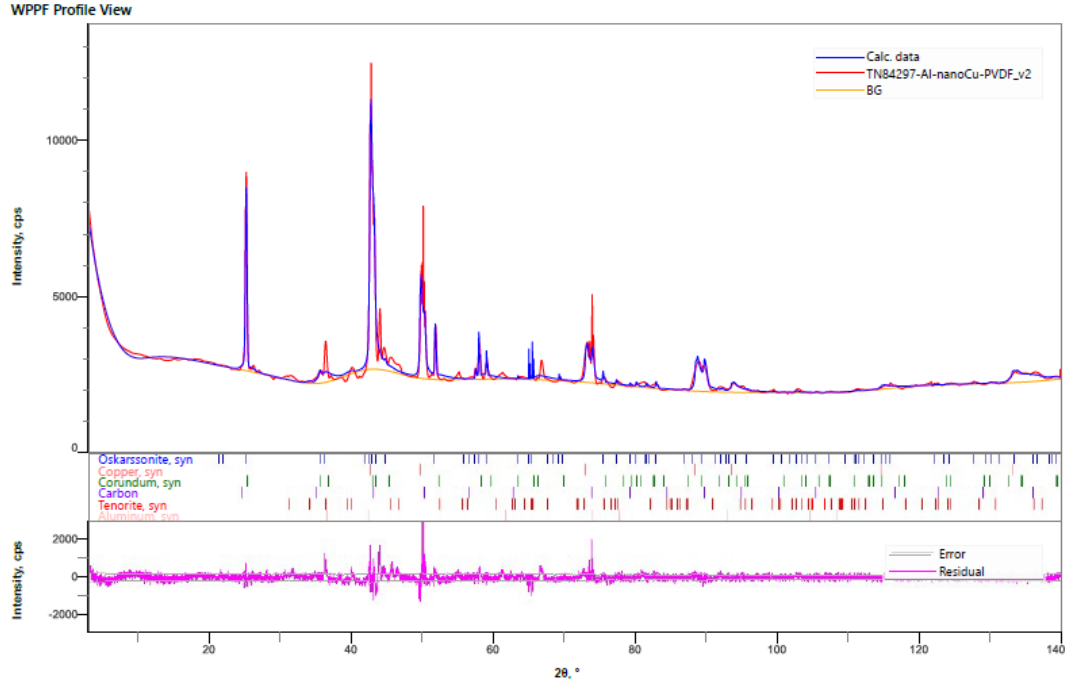
4.2. Granül ve Film Yapılı Piroteknik Malzemelerin XRD Test Sonuçları

Hazırlanan film ve granül yapıları termit malzemelerin yanma reaksiyonları sonucu katı fazda oluşan yanma ürünlerini belirlemek için XRD testleri gerçekleştirilmiştir. XRD testi, yanan numune içerisindeki molekülleri ve iyonları göstermektedir.

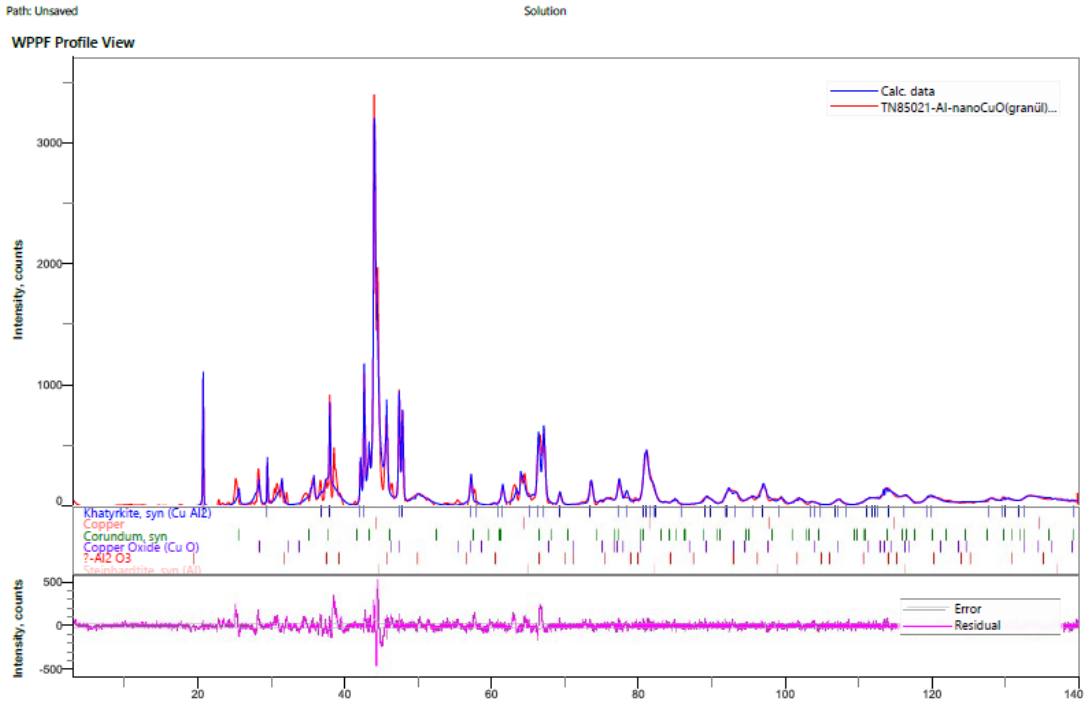
XRD test sonuçlarında verilen Oskarssonite, AlF_3 molekülünün kristal bir formunu, Corundum, $\alpha-Al_2O_3$ olarak Alüminyum Oksit bileşiğinin kristal bir fazını, Tenorite, CuO bileşiğini, Molybdite MoO_3 'ün mineral formunu, Khatyrkite ise $CuAl_2$ bileşiğini temsil etmektedir. Moleküllerin yanında yer alan yüzdelik değerler, açığa çıkan ürünlerin numune içerisinde kütlece bulunma oranlarını ifade etmektedir.

Şekil 4.17'de yanmış AICP film yapısına ait XRD analiz sonucu verilmektedir. Al ve PVDF arasında gerçekleşen florinasyon tepkimesi sonucu açığa çıkan AlF_3 (%22.9) molekülü $2\theta=21.3^\circ, 25.2^\circ, 35.6^\circ, 42.6^\circ, 51.9^\circ, 57.5^\circ, 59.1^\circ$ açılarında görülmektedir. Florinasyon tepkimesindeki bir diğer ürün olan Karbon (%26.6) ise, $2\theta=24.5^\circ, 35.0^\circ, 43.2^\circ, 50.3^\circ, 56.8^\circ$ açılarında tespit edilmiştir. Ek olarak, AICP film yapıları piroteknik malzemesinde, CuO'nun Al ile redoks tepkimesi sonucu oluşan Al_2O_3 (%28) molekülü, $2\theta=25.4^\circ, 35.8^\circ, 36.8^\circ, 43.0^\circ, 52.3^\circ, 59.8^\circ$ açılarında tespit edilmiştir. Bir diğer yanma ürünü olan Cu (%20.7) ise $2\theta=42.7^\circ, 49.8^\circ, 73.1^\circ, 88.5^\circ$ olacak şekilde pik vermiştir. Ana yanma ürünleri haricinde, kütlece %1 oranında Al ve %1.3 oranında CuO artan reaktant olarak karışım içerisinde bulunmaktadır.

Şekil 4.18'de yanmış AIC granül yapıları termit malzemesine ait XRD analiz sonucu görülmektedir. Al ve CuO arasında gerçekleşen redoks tepkimesi sonucunda ana ürün olarak ortaya çıkan Al_2O_3 (41.1%) molekülü $2\theta=19.2, 31.7, 37.3, 45.4, 56.5^\circ, 60.2^\circ$ açılarında tespit edilirken, Al_2O_3 bileşiğinin kararlı bir kristal fazı olan Corundum $2\theta=25.5, 35.7, 43.2, 52.5, 60.3^\circ$ açılarında tespit edilmiştir. Aynı reaksiyona ait bir diğer yanma ürünü olan Cu, $2\theta=43.2, 62.7, 79.2^\circ$ açılarında görülmektedir. Ek olarak bu karışım içerisinde Al ve Cu metalleri $CuAl_2$ alaşımını oluşturmuş ve $2\theta=20.7, 29.4, 37.9, 47.8, 57.1, 61.1^\circ$ açılarında bu alaşım tespit edilmiştir. Yanma ürünlerine ek olarak, kütlece %26 oranında Al ve %9 oranında CuO karışım içerisinde artan reaktant olarak bulunmaktadır.



Şekil 4.17. AlCP film yapıli piroteknik malzemesinin XRD grafiği.



Şekil 4.18 AlC granül yapıli piroteknik malzemesinin XRD grafiği.

Yanmış AIMP film yapıli piroteknik malzemesine ait XRD analiz sonucu Şekil 4.19'da gösterilmektedir. Al ve PVDF arasında gerçekteşen florinasyon tepkimesi sonucu oluşun ana ürünlerden biri olan AlF_3 (15.2%) molekülü (Oskarssonite) $2\theta=22.0^\circ$,

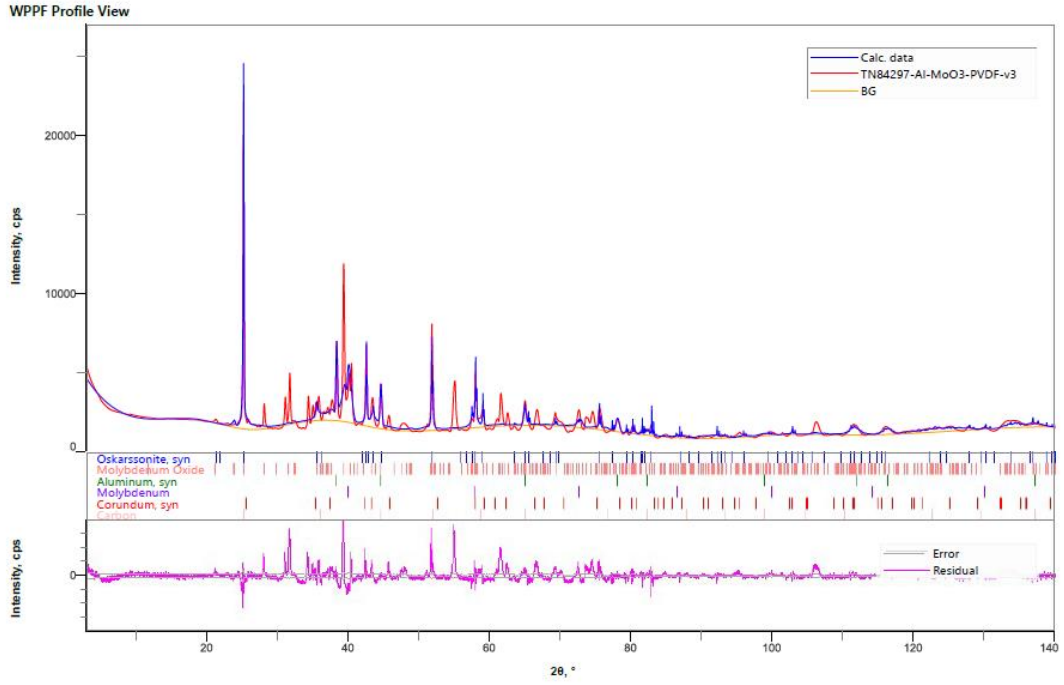
25.3°,35.7,42.0, 44.9, 56.0, 59.1° açılarında pik vermiştir. Florinasyon tepkimesindeki bir diğer ana ürün olan Karbon (42%) ise $2\theta=25.35, 36.1, 44.6, 52.0, 58.7^\circ$ açılarında pik vermiştir. Tamamı katı fazda açığa çıkan Al_2O_3 yanma ürünü ise yaklaşık olarak $2\theta=25.6, 35.5, 42.5, 46.0, 52.0, 60.9^\circ$ açılarında tespit edilmiştir. Redoks tepkimesi sonucu oluşan bir diğer ana ürün olan Molibden (Mo), yanmış numune içerisinde %4.3 oranında bulunmaktadır ve $2\theta=40.0, 58.0, 72.8, 86.5, 100.0^\circ$ açılarında tespit edilmiştir. Temel reaksiyon ürünleri hariç, kütlece %2.15 oranında Al ve % 0.20 oranında MoO_3 , artan reaktant olarak XRD analizinde tespit edilmiştir.

AlM granül yapılı termit malzemesinin XRD analiz sonucu Şekil 4.20’de gösterilmektedir. Al ve MoO_3 arasında gerçekleşen redoks tepkimesi sonucunda oluşan Corundum (Al_2O_3) bileşiği $2\theta=25.1, 34.6, 41.1, 45.4, 56.6, 60.0^\circ$ açılarında görülmektedir. AlMP yapısına ait XRD sonuçlarında da gözlemlendiği gibi, bir diğer yanma ürünü olan Mo, %3.5 oranı ile $2\theta=40.4, 58.5, 73.6, 87.5^\circ$ açılarında tespit edilmiştir. Reaksiyona girmeyen ve artan reaktant olarak açığa çıkan MoO_3 (%0.72) ve Molybdite (%2.8) kütlece düşük oranlarda yanmış malzeme içerisinde tespit edilmiştir.

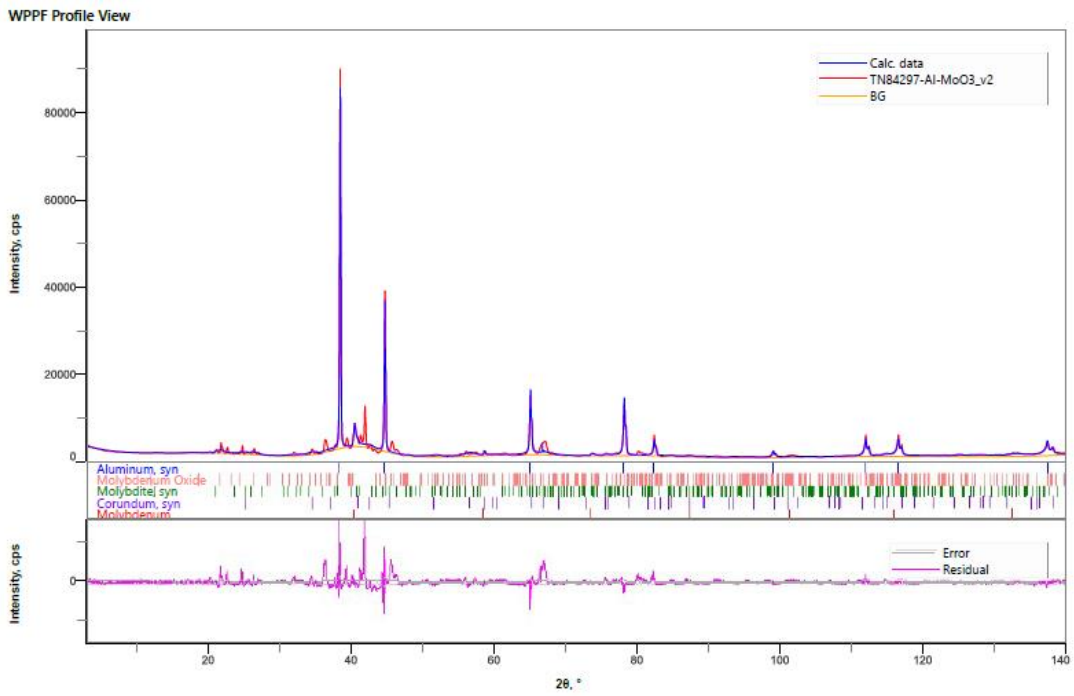
Şekil 4.21’de yanmış AlFP film yapılı piroteknik malzemesine ait XRD analiz sonucu verilmektedir. Sonuçlarda, AlCP ve AlMP ile benzer şekilde, redoks ve florinasyon tepkimeleri sonucu açığa çıkan ana yanma ürünlerinden AlF_3, Al_2O_3, C ve Fe metallerinin varlığı tespit edilmiştir. AlF_3 , $2\theta=21.4, 25.2, 35.6, 41.9, 43.6, 56.7, 59.1^\circ$ açılarında pik verirken Al_2O_3 , $2\theta=26.5, 35.8, 41.5, 45.2, 54.7, 59.0^\circ$ açılarında görülmektedir. Yanma sonucu açığa Karbon ise ($2\theta=24.6, 35.1, 43.4., 50.5, 57.0^\circ$) %63.7’lik oran ile yanma ürünleri arasında kütlece en yüksek orana sahiptir. Bir diğer yanma ürünü olan Fe, Karbon’a kıyasla yanma ürünleri içerisinde %3.86’lık bir orana sahiptir ve $2\theta=44.6, 65.0, 82.3, 98.9^\circ$ açılarında tespit edilmiştir. Tepkimeye giren reaktantlardan Fe_2O_3 ve PVDF tamamen tükenirken, Al %1.09 oranında yanma sonrası numune içerisinde tespit edilmiştir.

Granül yapılı AlF termit malzemesinin yanma ürünlerine ait XRD analiz sonucu Şekil 4.22’de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, diğer termit yapılarında da olduğu gibi açığa çıkan Al_2O_3 molekülü $2\theta=25.3, 35.0, 37.1, 41.9, 42.8, 45.4, 51.9, 57.2, 58.6^\circ$ ve Al_2O_3 molekülünün farklı bir kristal yapısı olan $\gamma-Al_2O_3$ ($Al_{2.67}O_4$) molekülü $2\theta=19.3, 31.8, 37.5, 45.6, 56.7, 60.5^\circ$ ile Fe (%15.6) $2\theta= 44.1, 64.1^\circ$ açılarında tespit edilmiştir.

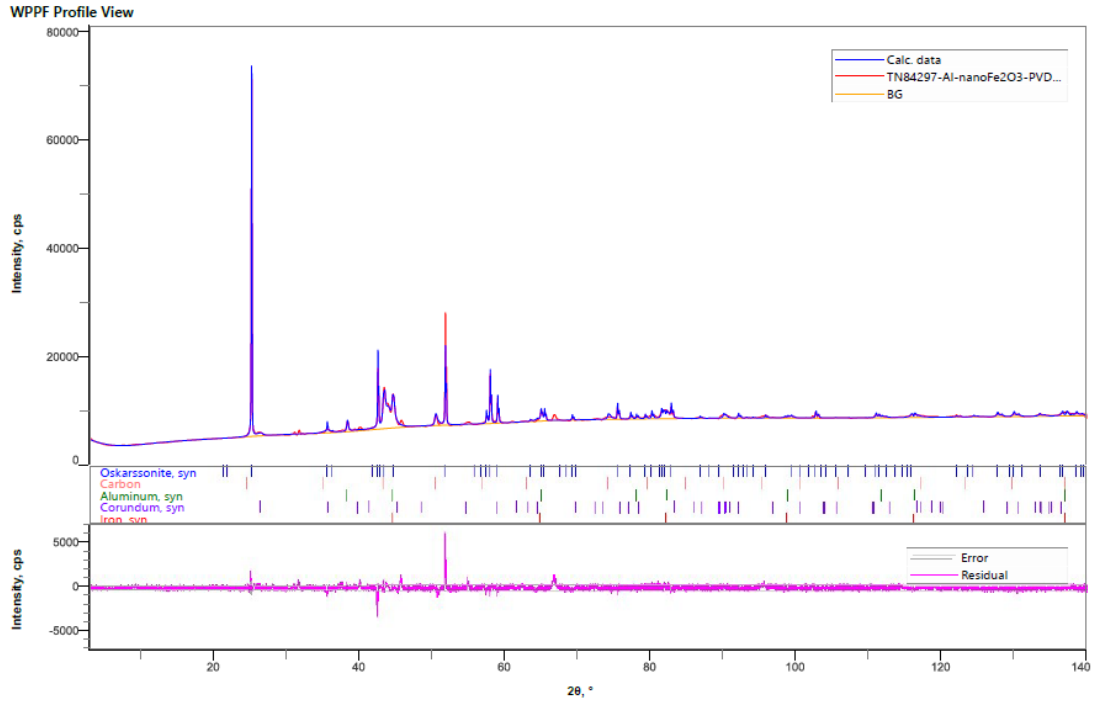
Ana yanma ürünleri haricinde, yan ürün olarak AlFe (%12.6) tespit edilmiştir. Yanma ürünlerinin yanı sıra, yanma reaksiyonuna katılmayan reaktantlardan Al (%0.8) ve Fe₂O₃ (%11) tespit edilmiştir.



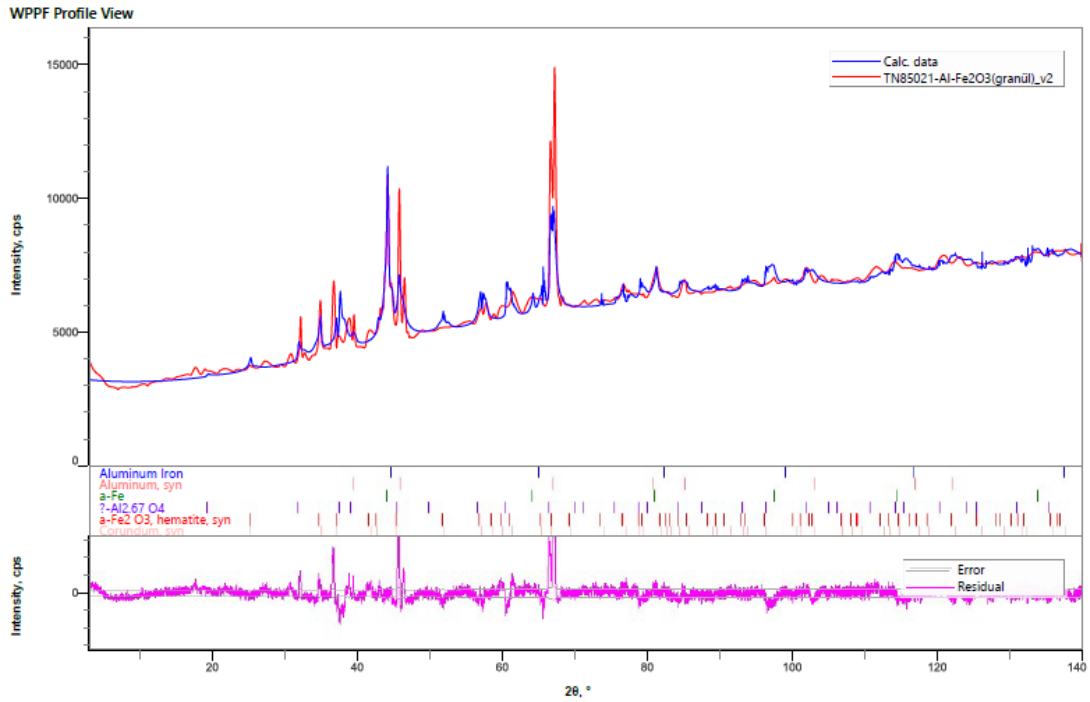
Şekil 4.19. AIMF film yapılı piroteknik malzemesinin XRD grafiği.



Şekil 4.20. AIM granül yapılı piroteknik malzemesinin XRD grafiği.



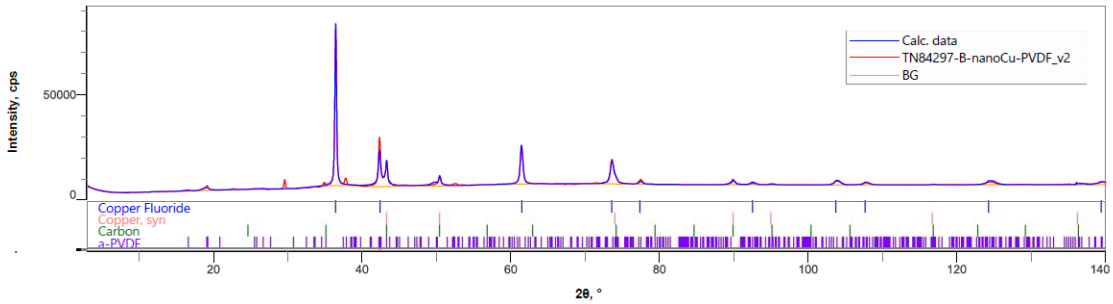
Şekil 4.21. AIFP film yapılı piroteknik malzemesinin XRD grafiği.



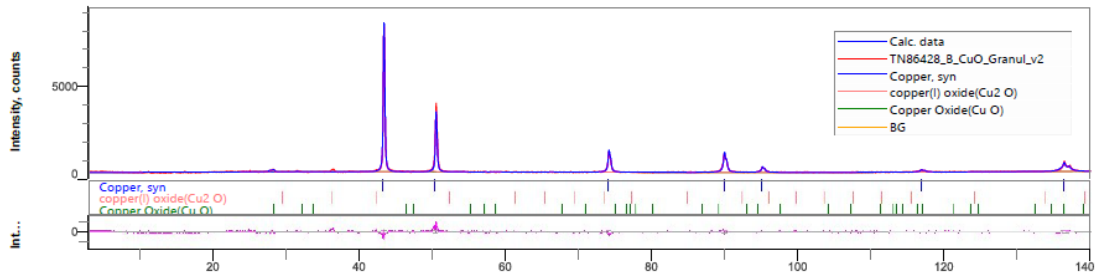
Şekil 4.22. AIF granül yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği.

Şekil 4.23'te BCP film yapılı termit malzemesine ait XRD analiz sonucu gösterilmektedir. Bor ve CuO arasında gerçekleşen redoks tepkimesi sonucu oluşan Cu $2\theta=43.2, 50.3, 74.0^\circ$ açılarında tespit edilmektedir. Aynı reaksiyon sonucu oluşan bir diğer yanma ürünü B_2O_3 bileşiği ise XRD sonuçlarında gözlemlenmemiştir. Kullanılan Bor malzemesinin amorf yapısı ve dolayısıyla düşük kırınım yoğunluğuna sahip olması nedeniyle malzeme, X-ray ışınlarına karşı duyarlılık göstermemiştir ve XRD sonuçlarında tespit edilmemiştir [79]. Diğer yanma ürünlerine bakıldığında, Bor ve PVDF arasındaki reaksiyon sonucu oluşan Karbon $2\theta=24.5, 35.0, 43.2, 50.4, 56.8, 62.8^\circ$, CuO ve PVDF arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu açığa çıkan CuF bileşiği ise $2\theta=36.4, 42.4, 61.3^\circ$ açılarında tespit edilmiştir. Reaksiyonlar sonucu artan reaktant %1.52'lik oran ile PVDF olmuştur.

Bor ve CuO ile hazırlanan granül yapılı termit malzemenin yanmış numunesine yapılan XRD analiz sonucu Şekil 4.24'te verilmektedir. Termit reaksiyon sonucu açığa çıkan ana yanma ürünlerinden Cu (%96.3) $2\theta=43.2, 50.4, 74.0^\circ$ açılarında görülmektedir. CuO 'nun indirgenmesi sonucu oluşan Cu_2O bileşiği ise %1.64 oranıyla katı fazda gözlemlenmiştir. Ek olarak, CuO %2.1'lik oran ile yanma sonrası artan reaktant olarak yanmış numune içerisinde tespit edilmiştir.



Şekil 4.23. BCP film yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği.



Şekil 4.24. BC film yapılı piroteknik malzemesi XRD grafiği

Film yapılı termit malzemelere ait XRD analiz sonuçlarında, yakıtlar (A1, B) ile CuO, Fe₂O₃ ve MoO₃ oksitleyicilerinin redoks tepkimeleri sonucu oluşturdukları yanma ürünleri; PVDF'nin yakıtlar ve oksitleyiciler ile verdiği tepkimelere ait yanma ürünleri tespit edilmiştir. Granül yapılı termit malzemeler için de benzer şekilde, metal ve oksitleyicilerin birbirleri ile verdikleri yanma tepkimesi sonucu oluşan katı ürünler XRD analizi ile belirlenmiştir.

Bor yarı-metal ile yapılan film ve granül formdaki karışımların XRD sonuçlarında Bor'un amorf yapısı sebebiyle, Bor içerikli yanma ürünleri gözlemlenememiştir. Ancak diğer yanma ürünlerinden olan C ve Cu, XRD analiz sonuçlarında tespit edilmiştir.

Hazırlanan karışımların denklik oranları değiştiğinde, gerçekleşen reaksiyon verimine bağlı olarak açığa çıkan yanma ürünü miktarı da değişmektedir. Bu durumu incelemek için, XRD analizi ile elde edilen yanma ürünlerinden kristal yapısı iyi gözlemlenen Al₂O₃ ile değerlendirme yapılmıştır. Piroteknik malzemeler, denklik oranlarına bağlı olarak daha verimli tepkime gerçekleştirirler ve uygun denklik oranlarında yanma sonrası açığa çıkardıkları ürün miktarları daha yüksektir. Elde edilen sonuçlara göre, granül yapılı termit malzemeler için, stokiyometrik orana yaklaştıkça, daha verimli bir yanma reaksiyonu gerçekleşmekte ve Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi %70'in üzerinde katı ürün açığa çıkmaktadır.

Çizelge 4.2. Alüminyum kullanılarak hazırlanan granül termitlerin denklik oranlarına bağlı XRD ürün yüzdeleri.

Granül Karışım İsmi	Denklik Oranı	Al ₂ O ₃ (%) *
AIM	12.7	20
	2.5	88
AIF	3.3	60
	2.0	99
AIC	3.6	30
	1.5	73

*XRD analizine göre açığa çıkan kütlece Al₂O₃ miktarıdır.

4.3. Film ve Granül Yapılı Piroteknik Malzemelerin Kalorifik Değer Sonuçları

Piroteknik ve termit malzemelerin içerdikleri oksitleyiciler, yakıt olarak adlandırılan metal veya yarı-metaller ile indirgenme-yükseltgenme tepkimesi (redoks) verirler. Bu enerjik malzemeler ortamdaki oksijenden bağımsız olarak, kendiliğinden yanma reaksiyonu vermekte ve bu reaksiyon sonucunda ısı enerjisi açığa çıkmaktadır (ekzotermik tepkime).

Hazırlanan granül yapı (AlF,AlC,AlM,BC) ve film yapı (AlFP,AlCP,AlMP,BCP) piroteknik malzemelerin, kullanılacakları sistemler içerisinde açığa çıkaracakları enerji miktarları bomba kalorimetre cihazı ile belirlenmiştir. Bu cihaz ile numune üzerine direkt temas eden Ni-Cr telin ısıtılması sonucu aktive olan piroteknik malzemenin yanma sonrası açığa çıkardığı ısı enerjisi (kalorifik değer) ölçülmüştür. Ölçülen kalorifik değerler üzerinde;

- Denklik Oranının
- Oksitleyicilerin,
- Yakıtların,
- Karışıma Eklenen Bağlayıcının (PVDF) etkisi incelenmiştir.

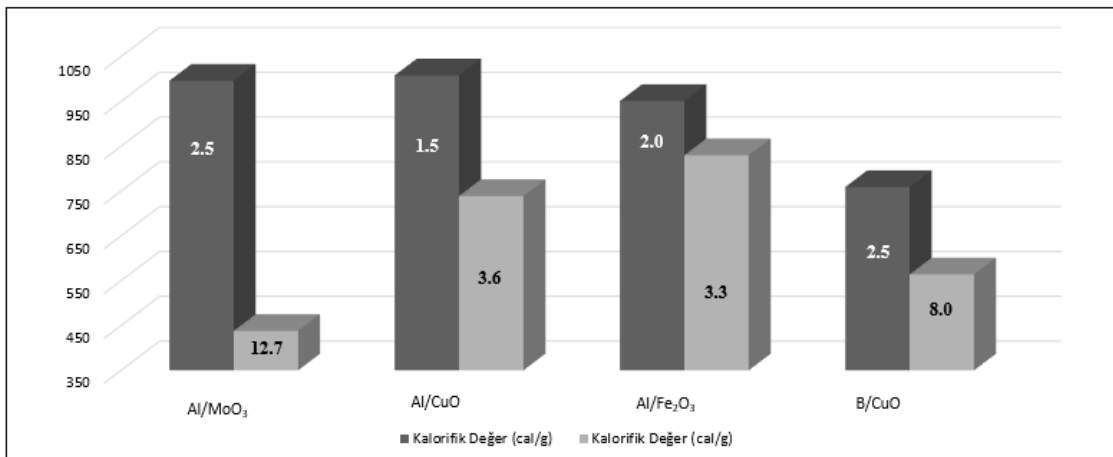
Ayrıca, ICT Programı'ndan elde edilen teorik kalorifik değerler ile deneysel değerlerin karşılaştırılması bu bölümde incelenmiştir.

4.3.1. Denklik Oranının (Equivalence Ratio) Kalorifik Değer Üzerinde Etkisi

Piroteknik malzemeler stokiyometrik orana göre hazırlanır ise, yanma reaksiyonu sonucu artan bir malzeme (karışımdaki metal ve oksitleyici malzemeler) olmamaktadır. Her iki malzemede reaksiyon boyunca tamamen tükendiği için, redoks tepkimesi daha verimli gerçekleşmektedir. Bölüm 2.6'da detayları verilen denklik oranı, piroteknik malzemelerin stokiyometrik orana ne kadar yakın ya da uzak olduklarını gösteren ve buna bağlı yanma reaksiyonunun verimini tanımlayan bir parametredir.

Denklik oranının granül yapıli termitler üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla her bir termit malzeme için iki farklı denklik oranında karışımlar hazırlanmıştır. Sütun grafiklerinin içerisinde yazan değerler, karışımların denklik oranlarını temsil etmektedir. Şekil 4.25'te verilen karışımların kalorifik değerleri incelendiğinde;

- MoO_3 ile hazırlanan AIM termitinde, denklik oranına bağlı olarak kalorifik değerde ciddi bir fark olduğu görülmektedir. Denklik oranı 12.7 iken kalorifik değer çıktısı 438 cal/g olan AIM termiti, denklik oranı 2.5 olduğunda 996 cal/g enerji açığa çıkarmaktadır. 12.7 değeri stokiyometriden oldukça uzaktır ve bu nedenle reaksiyon verimli gerçekleşmemektedir. Ancak denklik oranı 2.5 olarak stokiyometrik orana yaklaştığında, kalorifik değer sonucu 2 kat artış göstermektedir.
- AIF termiti için 2.0 ve 3.3 denklik oranlarında hazırlanan karışımların kalorifik değerleri sırasıyla 951 cal/g ve 830 cal/g olarak ölçülmüştür. AIC termiti için ise, 1.5 ve 3.6 denklik oranlarında hazırlanan karışımların kalorifik değerleri 1008 cal/g ve 739 cal/g olarak gelmektedir. AIF ve AIC termitleri için de AIM termiti ile benzer şekilde, karışımların denklik oranlarının stokiyometriye yakın ya da uzak olmaları kalorifik değer üzerinde daha etkili bir parametredir.
- Bor ile 2.5 ve 8.0 denklik oranlarında hazırlanan granül termit karışımının kalorifik değerlerisıraıyla, 759 cal/g ve 564 cal/g olarak ölçülmüştür. Bor, daha önce de bahsedilen özellikleri sebebiyle aktive olması zor bir yakıttır ve denklik oranında yapılan önemli değişiklikler kalorifik değer sonuçlarında bir miktar artış sağlasa dahi, Al ile hazırlanan termitlere kıyasla kalorifik değeri daha düşük ölçülmektedir. Sonuç olarak, karışımlar stokiyometriye yakın olarak hazırlanır ise karışımların kalorifik değerleri, stokiyometriden uzak olan karışımlara kıyasla daha yüksek sonuç vermektedir.



Şekil 4.25. Farklı denklik oranlarında hazırlanan granül yapılı termitlerin bomba kalorimetre cihazı ile elde edilen kalorifik değerleri.

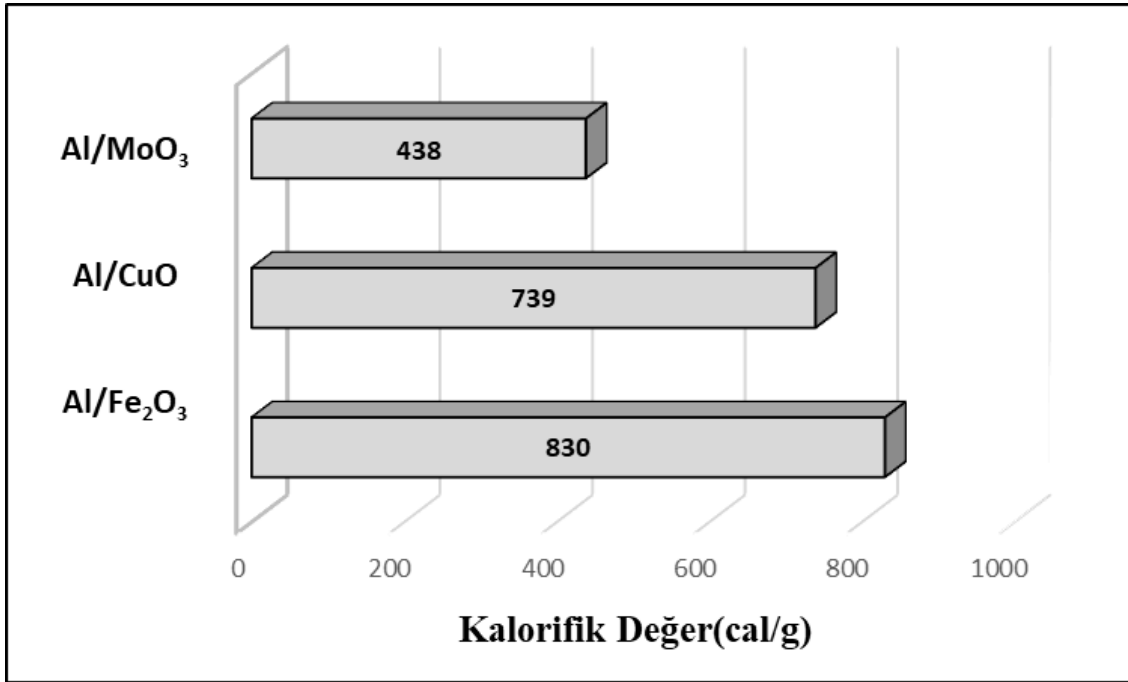
4.3.2. Granül Yapılı Piroteknik Malzemelerde Oksitleyicilerin Kalorifik Değer Üzerinde Etkisi

Oksitleyicilerin kalorifik değer üzerindeki etkisini gözlemlemek için, Al ve CuO, Fe₂O₃, MoO₃ oksitleyicileri kullanılarak ayrı ayrı granül yapılı karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımlara yapılan bomba kalorimetre testine ait sonuçlar Şekil 4.26'da gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, AIF termitin (830 cal/g) en yüksek, AIM termitin ise (438 cal/g) en düşük kalorifik değere sahip olduğu görülmüştür. AIC termiti ise 739 cal/g ısı açığa çıkarmıştır. MoO₃, CuO ve Fe₂O₃ kullanılarak hazırlanan granül yapılı termit malzemeler arasındaki kalorifik değer farklarını belirlemek için, her bir oksitleyiciye B.E.T Metodu ile yüzey alanı testi yapılmıştır. Yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.3'te verilen oksitleyicilerden Fe₂O₃, yüksek yüzey alanı (35.6 m²/g) sayesinde, Al ile reaksiyon verebilecek daha fazla aktif temas alanına sahiptir. Metal ve oksitleyicinin temas ettiği yüzey alanındaki artış ile reaksiyon daha verimli gerçekleşmekte ve sonuç olarak daha yüksek enerji açığa çıkmaktadır. CuO ve MoO₃ için yapılan yüzey alanı test sonuçları sırasıyla, 11.4 ve 1.0 m²/g olarak ölçülmüştür ve aynı şekilde bu oksitleyiciler ile hazırlanan karışımların kalorifik değer çıktıkları yüzey alanları ile doğru orantılı sonuç vermiştir.

Ancak hazırlanan bu karışımlar için kalorifik değer üzerinde daha etkili olduğu bilinen denklik oranı açısından bir değerlendirme yapıldığında;

- AIM termitinin denklik oranı 12.7 olarak hesaplanmıştır. AIC ve AIF termitleri ise sırasıyla 3.6 ve 3.3 denklik oranına sahiplerdir. AIM termitine kıyasla, AIC ve AIF termitleri stokiyometriye yakındır.
- Elde edilen bu veriler ışığında, malzeme stokiyometriden uzak ise verimli bir yanma gerçekleştirilememektedir ve kullanılan ham maddelerin yüzey alanları kalorifik değer üzerinde daha fazla etkili olmaktadır.
- Fe₂O₃ ve CuO ile hazırlanan termitlerin denklik oranları stokiyometriye daha yakındır. Ancak, belirtilen iki oksitleyicinin yüzey alanları arasında yaklaşık 3 kat bir fark olmasına rağmen, kalorifik değerleri birbirlerine yakın sonuç vermiştir.
- Bu sonuçlara göre, eğer malzemeler stokiyometrik orana yakın olarak hazırlanır ise, kullanılan ham maddelerin yüzey alanları kalorifik değer üzerinde ciddi bir etki yaratmamaktadır. Ancak, denklik oranı yüksek karışımlarda bu oranın etkisine ek olarak, ham maddelerin düşük yüzey alanına sahip olması (reaksiyon

verebilecek aktif yüzey alanının azalması) kalorifik değer üzerinde etkili olmaktadır.



Şekil 4.26. Granül yapılı piroteknik malzemelerin bomba kalorimetre cihazı ile elde edilen kalorifik değerleri.

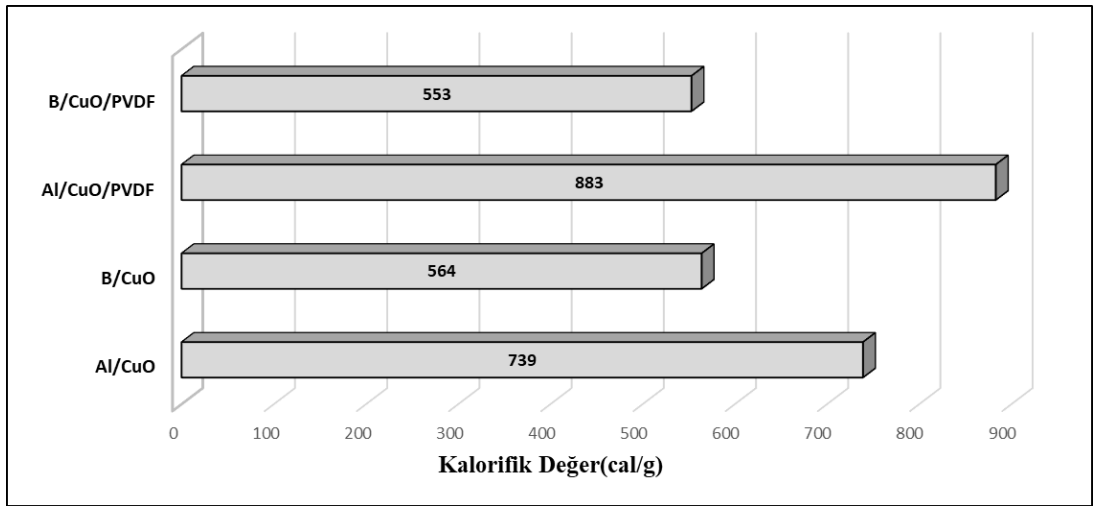
Çizelge 4.3. Oksitleyicilerin B.E.T metodu ile ölçülen yüzey alanı sonuçları.

Oksitleyici	Yüzey Alanı (m ² /g)
Fe ₂ O ₃	35.6
CuO	11.4
MoO ₃	1.0

4.3.3. Karışımlarda Kullanılan Yakıtların Kalorifik Değer Üzerinde Etkisi

Piroteknik malzemelerin kalorifik değerleri üzerinde etkili olan bir diğer parametre ise karışımda kullanılan yakıt türüdür. Şekil 4.27'de Alüminyum ve Bor yakıtları kullanılarak hazırlanan film ve granül yapılı piroteknik malzemelerin kalorifik değer sonuçları verilmiştir.

Hem film hem de granül yapılar incelendiğinde, Al kullanılarak hazırlanan karışımların daha yüksek ısı enerjisi açığa çıkardıkları gözlemlenmiştir. AlCP 883 cal/g ısı açığa çıkarırken, BCP 553 cal/g ısı açığa çıkarmıştır. Benzer şekilde granül yapılu AlC ile BC sırasıyla, 739 cal/g ve 564 cal/g enerji açığa çıkarmışlardır. Bor (58.58 MJ/kg) Al ile kıyaslandığında (30.96 MJ/kg), daha yüksek yanma ısısına ve daha yüksek yüzey alanına (Çizelge 4.4) sahiptir. Ancak, Bor'un oksitlenmesi sırasında yüzeyi sıvı B₂O₃ ile kaplanmaktadır. Bu kaplanma, Bor ile oksitleyici malzeme arasında etkili bir reaksiyon gerçekleşmesini engellemektedir. Bu nedenle Bor kullanılarak hazırlanan enerjik malzemelerde reaksiyon yavaş ve daha zor gerçekleşmektedir. Ayrıca, Bor oksitlendiği zaman (B₂O₃) “-1273.5 kJ/mol” enerji açığa çıkarırken, Al oksitlenmesi sonucunda (Al₂O₃) “-1675.7 kJ/mol” enerji açığa çıkarmaktadır. Bor'un sahip olduğu bu dezavantajlar nedeniyle, BCP ve BC piroteknik karışımlarının kalorifik değerleri, AlCP ve AlC karışımlarına kıyasla daha düşük ölçülmüştür.



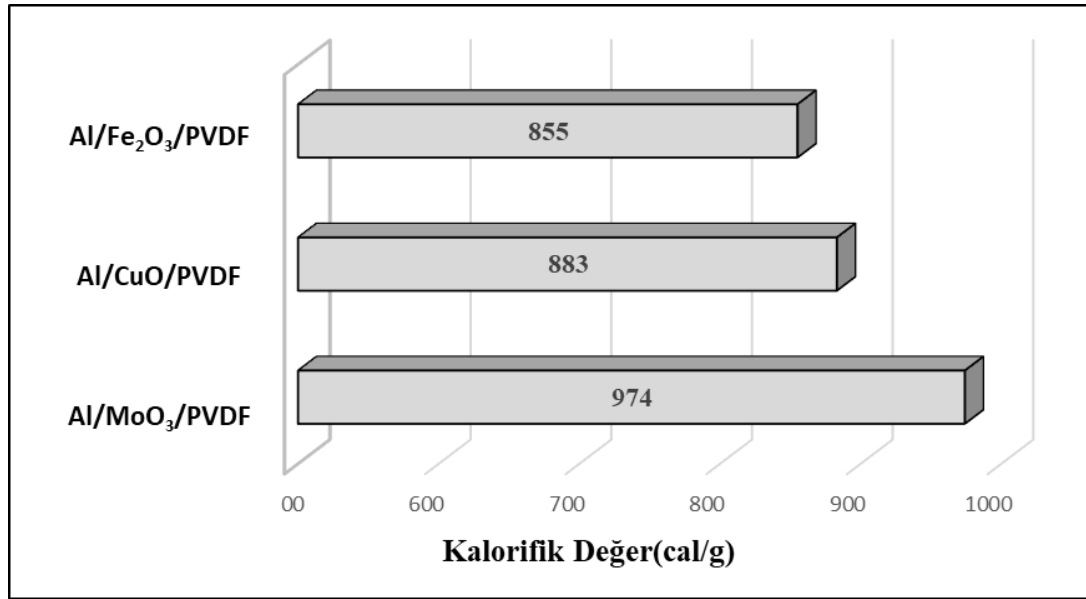
Şekil 4.27. Al ve Bor ile hazırlanan karışımların bomba kalorimetre cihazı ile elde edilen kalorifik değerleri.

Çizelge 4.4. Yakıtların B.E.T metodu ile ölçülen yüzey alanı sonuçları.

Yakıt	Yüzey Alanı (m ² /g)
Alüminyum	13.7
Bor	23.8

4.3.4. Film Yapılı Piroteknik Malzemelerde Oksitleyicilerin Kalorifik Değer Üzerinde Etkisi

Al ile hazırlanan üç farklı film yapısına ait kalorifik değer sonuçları Şekil 4.28'de gösterilmektedir. Şekil 4.28'de verilen grafik incelendiğinde, AIMP film yapısının en yüksek kalorifik değere (974 cal/g) sahip olduğu görülmektedir. AIMP yapısından sonra AlCP ve AIFP film yapıları sırasıyla yanma reaksiyonları sonucunda 883 cal/g ve 855 cal/g ısı açığa çıkarmaktadır.



Şekil 4.28. Al kullanılarak hazırlanan film yapılı piroteknik malzemelerin bomba kalorimetre cihazı ile elde edilen kalorifik değerleri.

PVDF bağlayıcısı eklenerek hazırlanan AlCP, AIMP ve AIFP film yapılarının granül formlarına kıyasla kalorifik değerleri daha yüksek gelmiştir. Granül yapılarda görüldüğü gibi oksitleyicilerin kalorifik değerleri yüzey alanları ile orantılı olarak ölçülmemiştir. Karışım içerisinde kullanılan PVDF, kalorifik değer sonuçları üzerinde daha baskın gelmiş ve oksitleyicilerin yüzey alanlarının kalorifik değer üzerinde yarattığı etkiyi azaltmıştır.

- Düşük yüzey alanına sahip MoO₃, granül yapılı AIM termitinde Al ile yeterince temas edememiş ve sonuç olarak verimli bir yanma reaksiyon gerçekleşmemiştir. Aynı granül formülasyonuna PVDF eklenerek hazırlanan film yapılı AIMP malzemesinde ise Al, PVDF ile reaksiyona girerek karışım içerisinde daha verimli bir şekilde kullanılmıştır. Bu sebeple AIM granül karışımına kıyasla, PVDF kullanılarak hazırlanan film yapılı AIMP malzemesi oksitleyici yüzey alanından

bağımsız olarak daha verimli bir tepkime sonucunda yüksek oranda enerji açığa çıkarmıştır.

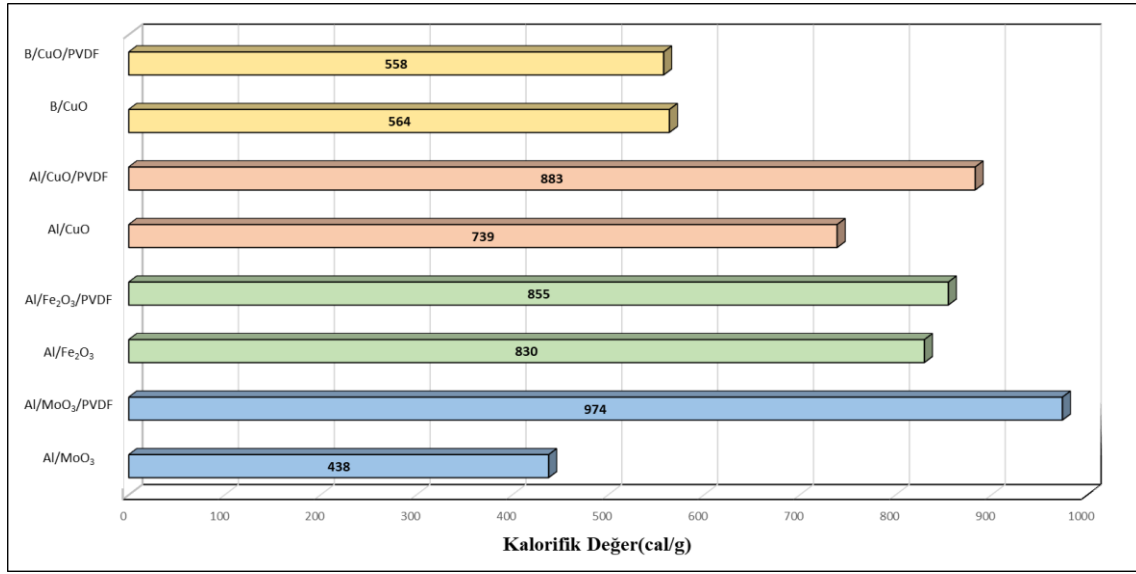
- Sonuç olarak film yapılı piroteknik malzemelere eklenen bağlayıcının, malzemelerin yüzey alanına kıyasla kalorifik değer üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür.

4.3.5. Bağlayıcının Kalorifik Değer Üzerinde Etkisi

Tüm film ve granül yapılı karışımların kalorifik değer sonuçları Şekil 4.29'da verilmektedir. Granül ve film yapılı karışımlar arasındaki kalorifik değer sonuçları incelendiğinde, karışım içerisine PVDF eklenmesinin Bor kullanılarak hazırlanan karışımlar hariç diğer karışımlar üzerinde ciddi bir etki yarattığı görülmüştür. Karışım içerisine PVDF eklenmesine rağmen, BCP film yapısının kalorifik değerinde artış görülmemiştir. Bu durum, BC ve BCP piroteknik malzemelerinin denklik oranları ile bağlantılı olarak açıklanabilir. BC ve BCP piroteknik malzemelerinin denklik oranları sırasıyla 6.2 ve 8.0 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler stokiyometriden ($\Phi=1$) uzaktır ve bu nedenle eklenen PVDF bağlayıcısına kıyasla karışımlar üzerinde daha etkili olan parametre denklik oranı olarak görülmektedir. Ancak Çizelge 4.1.'de görüldüğü üzere PVDF eklenmesi hazırlanan film yapılı karışımın (BCP) daha kolay tutuşmasına olanak sağlamıştır. Buradaki durum göz önüne alındığında, Bor kullanılarak hazırlanan karışımların denklik oranları stokiyometriden uzak olduğu için eklenen PVDF kalorifik değer üzerinde yeterli etki sağlayamamıştır; ancak Bor'un tutuşma sıcaklığını yaklaşık 100 °C öne çekmiştir.

PVDF, yaklaşık %59 oranında Flor içermektedir ve Flor diğer elementler ile kıyaslandığında elektronegativitesi yüksek bir kimyasaldır. Bu özelliği sayesinde, kullanıldığı karışımlar içerisinde yüksek reaktivite göstermektedir. Karışımlarda bağlayıcı özelliğinin yanı sıra, reaktif olması sebebiyle Al ve oksitleyiciler ile tepkime vermektedir. Bu tepkimeler ekzotermik olarak gerçekleşmektedir ve reaksiyonlar sonucunda ısı açığa çıkmaktadır. Bu nedenle granül yapılı termitlere kıyasla, film yapılar içerdikleri PVDF sayesinde daha çok ekzotermik reaksiyon vererek, daha yüksek ısı enerjisi açığa çıkarmaktadır.

PVDF bu avantajlarına ek olarak, düşük bir erime noktasına sahiptir (155-165 °C). Bu özelliği ile, reaksiyonlar sıvı bir ortamda gerçekleşmektedir ve tamamen katı ortamda gerçekleşecek reaksiyonlara kıyasla malzemelerin birbirleri ile daha kolay temas etmektedir. Daha kolay temas edebilen malzemeler sayesinde reaksiyonlar daha verimli gerçekleşmiş ve bu sayede kalorifik değer sonuçlarında artış görülmüştür.



Şekil 4.29. Film ve granül yapıları karışımların bomba kalorimetre cihazı ile elde edilen kalorifik değerleri.

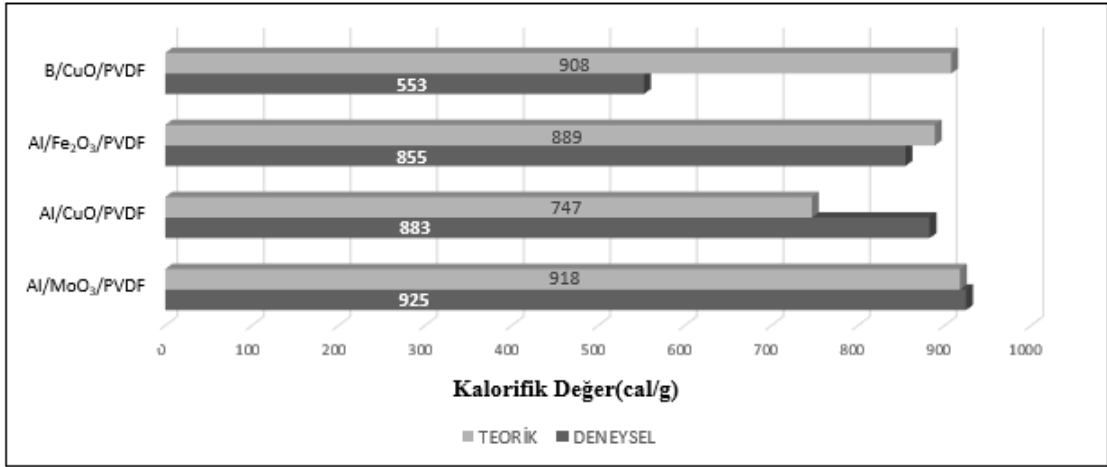
4.3.6 ICT Code Programına Göre Belirlenen Teorik ve Deneysel Kalorifik Değerlerin Karşılaştırılması

Piroteknik malzemelerin hazırlanma sürecinde, yakıt ve oksitleyici miktarlarının uygunluğu ve yanma sonrası açığa çıkaracakları ısı (kalorifik değer) gibi farklı parametreler vardır. NASA tarafından geliştirilen ICT Code programı ile, kullanılacak ham maddeler ve malzeme miktarları program içerisine girilerek, kalorifik değer sonuçları teorik olarak tespit edilmektedir. Tez çalışması kapsamında hem film hem de granül yapıları piroteknik malzemeler için teorik kalorifik değerler hesaplanmış ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ile aralarındaki uyumluluk incelenmiştir.

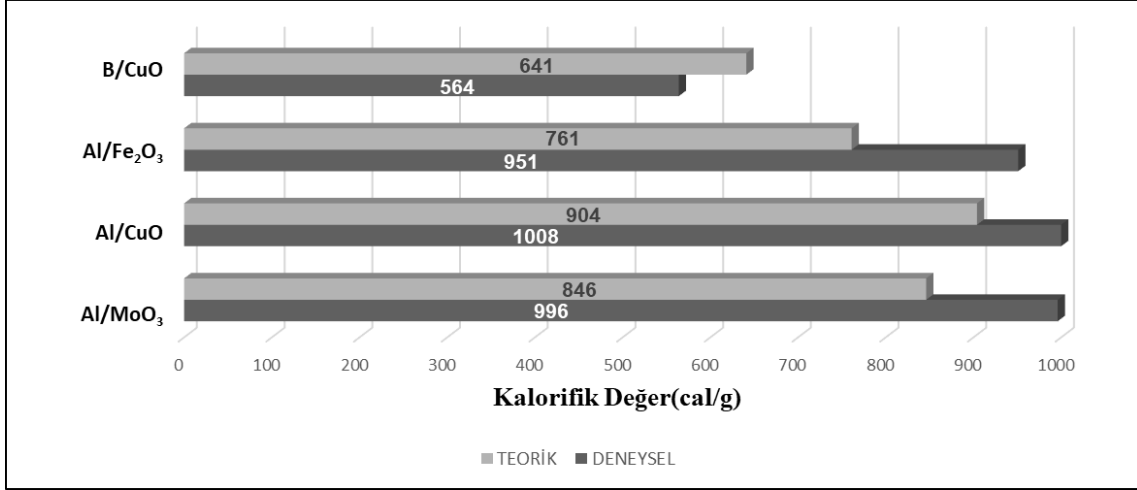
Şekil 4.30'da film yapıları hem teorik hem deneysel olarak bulunan kalorifik değerleri verilmektedir. Kalorifik değerler arasında karşılaştırma yapıldığında;

- BCP film yapısı hariç, Al kullanılarak hazırlanan film yapılarda teorik ve deneysel kalorifik değerler birbirleri ile benzer sonuç vermektedir.
- Teoride, ideal koşullar temel alınarak, iterasyon yöntemi ile yanma reaksiyonu gerçekleşmektedir. ICT sistem ara yüzü ve deney koşulları arasındaki basınç ve sıcaklık gibi parametrelerin değişkenliği nedeniyle kalorifik değerler arasında bir miktar farklılık olduğu düşünülmektedir.
- BCP yapısında ise, malzemenin program üzerinde yanma reaksiyonunu ilerletmek adına, reaksiyon sırasında oluşan sıvı B_2O_3 tabakası ve dolayısıyla Bor'un dış yüzeyinin sıvı B_2O_3 ile kaplanarak yanma verimini düşürmesi durumu ihmal edilmektedir. Bu sebeple, teoride çok daha verimli bir yanma gerçekleşmiş ve 908 cal/g enerji açığa çıkmıştır.

Şekil 4.31'de verilen granül yapıların kalorifik değerlerinde de film yapılara benzer şekilde aynı değerler elde edilmemiştir, ancak teorik ve deneysel verilerin tutarlı sonuçlar verdiğini söylemek mümkündür.



Şekil 4.30. Teorik ve deneysel kalorifik değerlere göre film yapılı termitlerin karşılaştırılması.



Şekil 4.31. Teorik ve deneysel kalorifik değerlere göre granül yapıli termitlerin karşılaştırılması.

4.4. Film Yapılı Piroteknik Malzemelerin Statik Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Piroteknik malzemeler, patlayıcı ve yakıt gibi diğer enerjik malzemelere kıyasla dış etmenlere karşı (darbe, sürtünme vb) daha hassaslardır ve bu hassasiyetleri nedeniyle çabuk tutuşabilen malzemelerdir. Piroteknik malzemelerin reaktiviteleri, içerdikleri yakıt ve oksitleyici türüne göre değişkenlik göstermektedir. Seçilen ham maddelerin reaktif özelliklere sahip olması, bu malzemeleri ortamdaki H₂O moleküllerine dolayısıyla neme karşı oldukça hassas yapmaktadır.

Piroteknik malzemeler üretimlerinden hemen sonra kullanımlarının yanı sıra, belirli bir süre depolama alanlarında beklemelerinin ardından da kullanılabilir olmalıdır. Böyle bir durumda, t₀ (başlangıç anı) anındaki yanma karakteristiklerini ve performanslarını geçen süre boyunca korumaları, beklenmektedir. Ancak, piroteknik malzemeler depolama koşullarının uygun olmadığı alanlarda bekletildiklerinde ortam nemini tutarlar ve sonucunda yanma ve performans çıktılarında kayıplar gözlemlenir.

Karışımda kullanılan yakıt, depolama koşullarının nem ve sıcaklık gibi özelliklerine göre, havada bulunan H₂O ile reaksiyon vererek oksitlenmektedir. H₂O molekülleri ile verdiği reaksiyon sonucu, yakıtın etrafında oksit tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu tabaka, piroteknik malzemenin kendiliğinden gerçekleştireceği yanma reaksiyonu için yakıtın etrafında bir bariyer görevi görmektedir. Bu tabaka sebebiyle, oksitleyici malzeme yakıtın yüzeyine yeterince temas edemeyecek ve oksitleyici ile yakıt verimli bir yanma

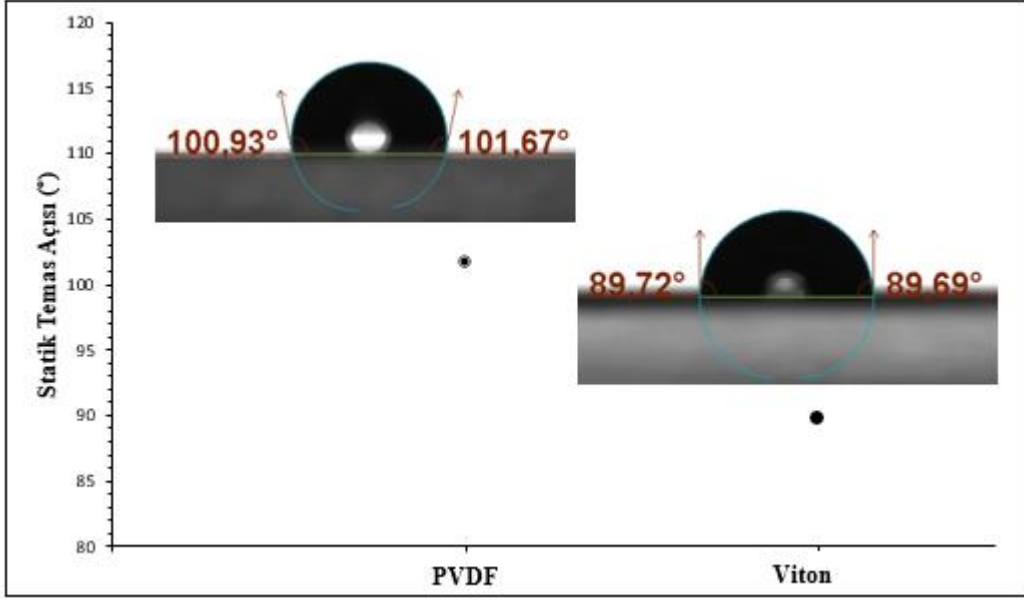
reaksiyonu gerçekleştiremeyecektir. Sonuç olarak, performans açısından ciddi kayıplar yaşanacağı gibi, piroteknik malzemenin maruz kaldığı neme bağlı olarak hiç ateşlenmeme ihtimali de oluşacaktır.

Ortam nemi, piroteknik malzeme üzerinde etkili bir parametredir ve malzemeyi nemden korumak için paketlemenin nemi içine almayacak şekilde doğru yapılması gerekmektedir. Bir diğer seçenek ise, karışım içerisindeki ham maddeleri nem tutmayacak yapıda seçmektir. Tez kapsamında, hidrofobik özellikleri bilinen PVDF bağlayıcısı ile hazırlanan film yapılı piroteknik malzemeler test edilmiştir.

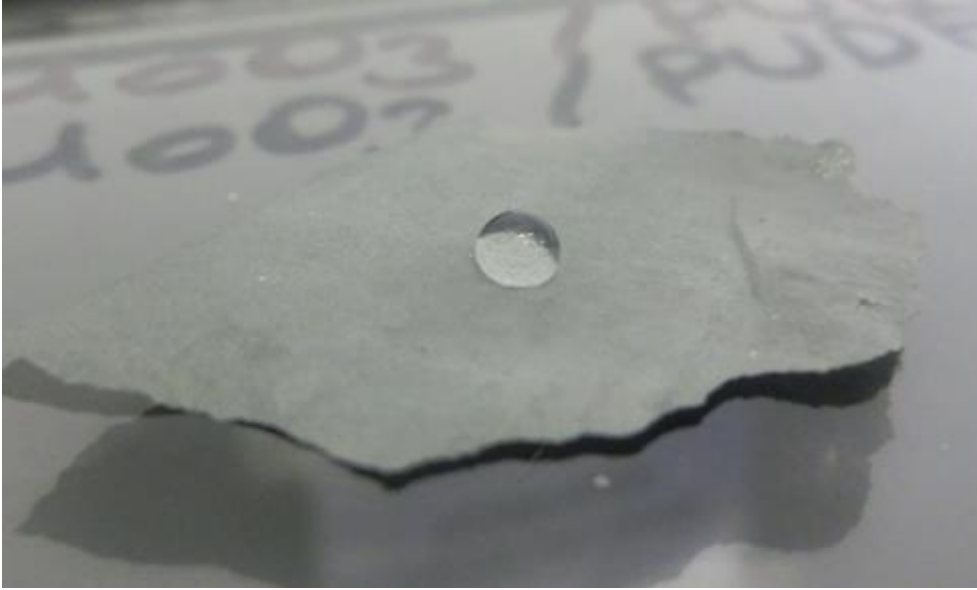
Hidrofobik özelliği incelenen PVDF ve PVDF ile temas açılarını kıyaslamak adına klasik piroteknik malzemelerde kullanılan Viton için statik temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Test süresince, yaklaşık 1.5 µL hacmindeki su numune üzerine damlatılmış ve 5 saniye boyunca alınan görüntü ile su damlasının numune yüzeyindeki davranışına bağlı temas açısı ölçülmüştür. Şekil 4.32’de her iki bağlayıcı için de yapılan ölçüm sonuçları görsel çıktıları ile verilmiştir. Bağlayıcıların hidrofobik özellikleri Başlık 2.8’de anlatılan skala baz alınarak değerlendirilmiştir.

Yapılan teste göre, PVDF’nin statik temas açısı 101.67° olarak ölçülmüş ve bu değerler 90 °’den büyük olduğu için malzemenin hidrofobik olduğu belirlenmiştir. Viton bağlayıcısı ise 89.69 °’lik sonucu ile hidrofobik olarak değerlendirilmemiştir. PVDF’nin hidrofobik olması sayesinde, Şekil 4.32’de görsel olarak net bir şekilde görülen su damlası, malzemenin yüzeyinde tutunmuştur. Ayrıca, Şekil 4.33, Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’da 4 farklı film yapılı malzeme üzerine su damlatılmış ve suyun malzeme yüzeyindeki davranışı görsel olarak incelenmiştir.

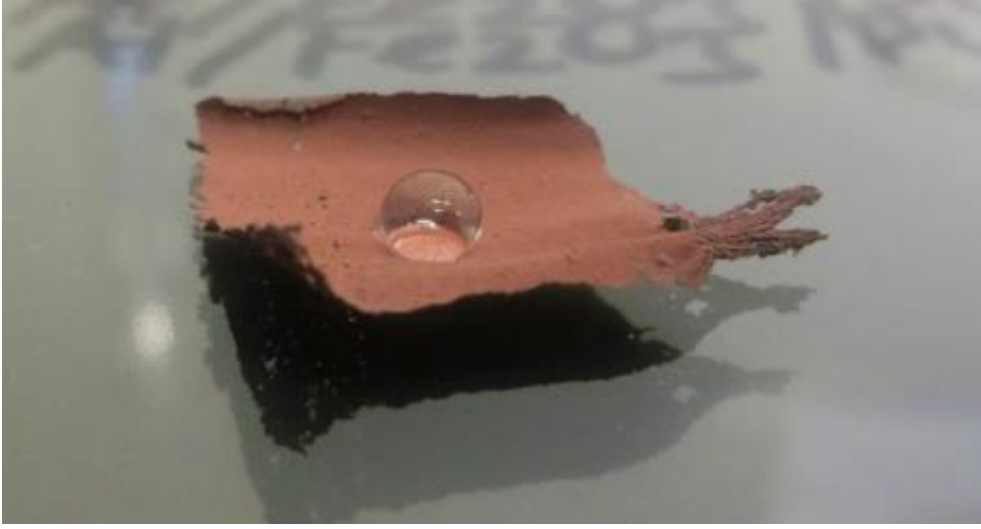
Kullanılan PVDF bağlayıcısı sayesinde ortam nemi kaynaklı oluşan su, piroteknik malzeme üzerinde tutunmuştur. Bu sayede yakıtın erken oksitlenmesi önlenmiştir. Sonuç olarak, malzemelerin ilerleyen dönemlerde nem kaynaklı yaşayabilecekleri performans kayıplarının minimum seviyede olacağı öngörülmektedir.



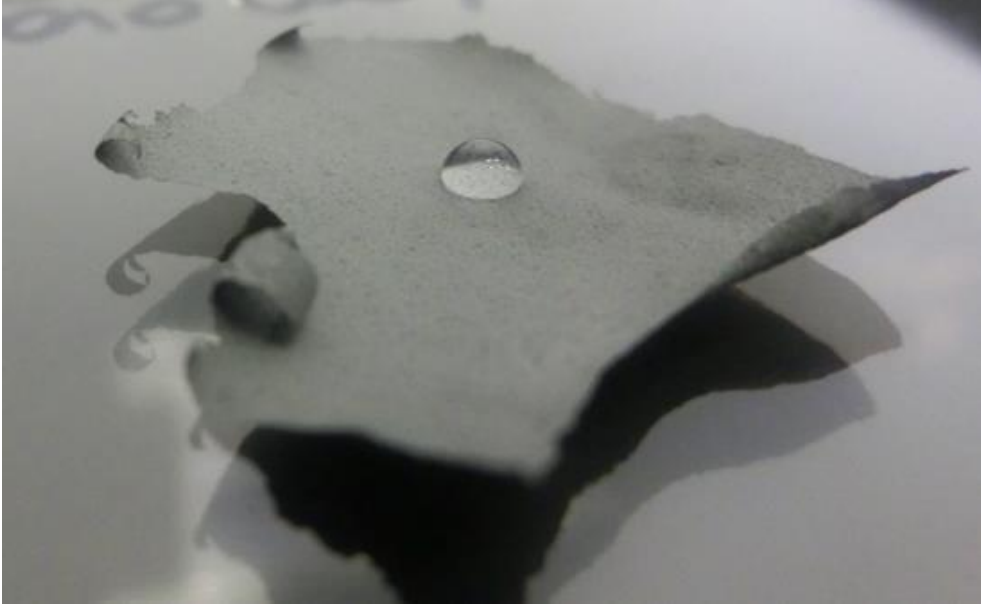
Şekil 4.32. PVDF ve Viton bağlayıcısının statik temas açısı ölçüm sonuçları.



Şekil 4.33. AIMP film yapıli piroteknik malzemesine ait görsel hidrofobik test.



Şekil 4.34. AlFP film yapılı piroteknik malzemesine ait görsel hidrofobik test.



Şekil 4.35. AlCP film yapılı piroteknik malzemesine ait görsel hidrofobik test.



Şekil 4.36. BCP film yapılı piroteknik malzemesine ait görsel hidrofobik test.

5. YORUM

Tez kapsamında, film ve granül yapılu piroteknik malzemelerin karışımları hazırlanmış ve piroteknik karışımlar DSC/TGA, XRD, TG-MS, Bomba Kalorimetre ve Statik Temas Açısı testleri ile karakterize edilmiştir. Tüm test sonuçları değerlendirildiğinde;

- PVDF bağlayıcısının, film yapılu piroteknik malzemelerin tutuşma sıcaklıkları üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Bağlayıcı kullanımı ile yakıt ve oksitleyici daha kolay reaksiyon vermiştir ve bu durum malzemenin hem tutuşma sıcaklığı hem de kalorifik değeri üzerinde etkili olmuştur.
- PVDF bağlayıcısı kullanılarak hazırlanan film yapıların tutuşma sıcaklıkları granül yapılu piroteknik malzemeler ile kıyaslandığında 100-250 °C daha düşüktür. Böylece film yapılu piroteknik malzemeleri daha kolay ateşleyebilmek mümkündür.
- PVDF, film yapılu piroteknik malzemeler içerisinde bağlayıcı özelliğinin yanı sıra oksitleyici görevi de görmektedir. Bu sayede film yapılu karışımlar, daha fazla ısı açığa çıkarmaktadır ve sonuç olarak film yapılu piroteknik malzemelerin kalorifik değerleri granül yapılu piroteknik malzemelere kıyasla daha yüksek ölçülmektedir.
- Al ve Bor yakıtları kullanılarak hazırlanan film ve granül yapılu piroteknik malzemelerin kalorifik değer sonuçları karşılaştırıldığında, Al kullanılarak hazırlanan karışımların, Bor kullanılarak hazırlanan karışımlara kıyasla 200 ila 300 °C arasında daha yüksek ısı açığa çıkardığı görülmektedir.
- Denklik oranının piroteknik malzemelerin kalorifik değerleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu ve denklik oranı stokiyometrik orana yaklaştıkça piroteknik malzemelerin kalorifik değer sonuçlarında ve katı yanma ürün miktarlarında artış olduğu belirlenmiştir.
- PVDF bağlayıcısına uygulanan statik temas açısı analizi ile malzemenin yüzeyine damlatılan su ile yaptığı açı 101.67 ° olarak ölçülmüştür ve bu değer ile hem PVDF bağlayıcısının hem de bu bağlayıcı ile hazırlanan film yapılu piroteknik malzemelerin hidrofobik oldukları gösterilmiştir. Dolayısıyla bu film yapıların nem tutmayacak, raf ömrü uzun piroteknik malzemeler olacakları öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Pagoria, P.F., et al., A review of energetic materials synthesis. *Thermochimica Acta*, **2002**. 384(1): p. 187-204.
- [2] Shackelford, S.A., A General Concept Concerning Energetic Material Sensitivity and Initiation [1]. *Journal De Physique Iv*, **1995**. 05: p. 485-499.
- [3] Crawford, M.J., T. Klapoetke, and J. Welch, *Energetic Materials. Particle Processing and Characterization*. Edited by Ulrich Teipel. *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**. 44
- [4] Dr.N.Davies, *Pyrotechnics Handbook-Cranfield University, Defence College*, (**2012**), 1-3
- [5] Shidlovsky, A.A., *Principles of Pyrotechnic*, Third Edition, **1964**
- [6] A. Bailey - *Explosives, Propellants and Pyrotechnics (Brassey's World Military Technology)* (**2001**, Brassey's)
- [7] Brown, M., Some Thermal Studies on Pyrotechnic Compositions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2001**. 65: p. 323-334.
- [8] Ambekar, A. and J.J.-i. Yoh, A reduced order model for prediction of the burning rates of multicomponent pyrotechnic propellants. *Applied Thermal Engineering*, **2018**. 130: p. 492-500.
- [9] Montgomery, Y., W. Focke, and C. Kelly, Measurement and Modelling of Pyrotechnic Time Delay Burning Rates: Method and Model Development. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2017**. 42.
- [10] De Souza, K.M. and M.J.S. de Lemos, Detailed Numerical Modeling and Simulation of Fe₂O₃-Al Thermite Reaction. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2021**. 46(5): p. 806-824.
- [11] Pang, W., et al., Al-Based Nano-Sized Composite Energetic Materials (Nano-CEMs): Preparation, Characterization, and Performance. *Nanomaterials*, **2020**. 10(6): p. 1039.
- [12] Gibot, P., et al., Highly Insensitive/Reactive Thermite Prepared from Cr₂O₃ Nanoparticles. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2011**. 36(1): p. 80-87.
- [13] Monogarov, K.A., et al., Combustion Features of Nanothermites in Pyrotechnic Heaters. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, **2019**. 13(4): p. 610-614.
- [14] Weismiller, M.R., et al., Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminum containing thermites. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2011**. 33(2): p. 1989-1996.

- [15] Khasainov, B., et al., Comparison of Performance of Fast-Reacting Nanothermites and Primary Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2017**. 42(7): p. 754-772.
- [16] Sahoo, S.K, Danali, S.M, Arya, P.R, Ignition Behavior of Al/Fe₂O₃ Metastable Intermolecular Composites, *International Journal of Energetic Research & Science*, **2017**. p.61-71
- [17] Martirosyan, K.S., et al., Nanoenergetic Gas-Generators: Design and Performance. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2009**. 34(6): p. 532-538.
- [18] Muravyev, N.V., K.A. Monogarov, U. Schaller, I.V. Fomenkov, and A.N. Pivkina, *Progress in Additive Manufacturing of Energetic Materials: Creating the Reactive Microstructures with High Potential of Applications*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 44(8), (**2019**), 941-969)
- [19] Clark, B., et al., Development of flexible, free-standing, thin films for additive manufacturing and localized energy generation. *AIP Advances*, **2015**. 5(8): p. 087128.
- [20] Smit, K.J., M. Morgan, and R. Pietrobon, *Pyrotechnic Films Based on Thermites Covered with PVC*. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2019**. 44(1): p. 37-40.
- [21] Souza, K., M. Lemos, and E. Kawachi, Thermodynamics of thermite reactions for a new thermal plug and abandonment process. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, **2022**. 34: p. 1-13.
- [22] Kosanke B.J, Kosanke K.L, *Lecture Notes for Pyrotechnic Chemistry*, *Journal of Pyrotechnics*, **2004**: p.2-14
- [23] Schoenitz, M., S. Umbrajkar, and E.L. Dreizin, Kinetic Analysis of Thermite Reactions in Al-MoO₃ Nanocomposites. *Journal of Propulsion and Power*, **2007**. 23(4): p. 683-687.
- [25] Fischer, S. and M. Grubelich, *A Survey of Combustible Metals Thermites and Intermetallics for Pyrotechnic Applications*. **1996**: p. 15.
- [26] Comet, M., et al., Nanothermites: A short Review. Factsheet for Experimenters, Present and Future Challenges. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2018**. 44.
- [27] Kasztankiewicz, A., et al., Application and properties of aluminum in rocket propellants and pyrotechnics. *Journal of Elementology*, **2018**. 23: p. 321-331.
- [28] Sokolov, S., et al., The Study of HEMs Based on the Mechanically Activated Intermetallic Al₁₂Mg₁₇ Powder. *Molecules*, **2020**. 25(16): p. 3561.
- [29] Kabra, S., et al. Recent trends in nanothermites: Fabrication, characteristics and applications. **2020**.
- [30] Patel, V.K., et al., Molecular Combustion Properties of Nanoscale Aluminum and Its Energetic Composites: A Short Review. *ACS Omega*, **2021**. 6(1): p. 17-27.

- [31] Khan, A., et al., Study of effect of binders and loading pressures on the performance of the time delay pyrotechnic compositions. *Journal of Energetic Materials*, **2018**. 36(4): p. 386-397.
- [32] Liu, J.-H., et al., Effects of Fluoropolymer Binders on the Mechanical Properties of TATB-Based PBX. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2018**. 43(7): p. 664-670.
- [33] Khan, A.U., A.Q. Malik, and Z.H. Lodhi, Effect of Silicon Contents on Different Oxidizers Used in Delay Composition. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **2019**. 41: p. 735.
- [34] Wu, J., et al., Investigation on the thermal decomposition and thermal reaction process of PTFE/Al/MoO₃ fluorine-containing thermite. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2021**. 241: p. 109676.
- [35] Wang, H., et al., Comparison study of the ignition and combustion characteristics of directly-written Al/PVDF, Al/Viton and Al/THV composites. *Combustion and Flame*, **2019**. 201: p. 181-186.
- [36] Osborne, D.T. and M.L. Pantoya, Effect of Al Particle Size on the Thermal Degradation of Al/Teflon Mixtures. *Combustion Science and Technology*, **2007**. 179(8): p. 1467-1480.
- [37] Huang, S., et al., Enhancing combustion performance of nano-Al/PVDF composites with β -PVDF. *Combustion and Flame*, **2020**. 219: p. 467-477.
- [38] Berger, B., Parameters Influencing the Pyrotechnic Reaction. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2005**. 30: p. 27-35.
- [39] Xu, J., et al., A study on kinetics of ignition reaction of B₄C/KNO₃ and B₄C/KClO₄ pyrotechnic smoke compositions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2019**. 140.
- [40] Juknelevicius, D., R. Kubilius, and A. Ramanavicius, Oxidizer Ratio and Oxygen Balance Influence on the Emission Spectra of Green-Colored Pyrotechnic Flames. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2015**(33): p. 5511-5515.
- [41] Rajendran, A.G., C.B. Kartha, and V.V. Babu, Influence of Specific Surface Area of Aluminium Powder on the reactivity of aluminium/ammonium perchlorate composition. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **1997**. 22(4): p. 226-232.
- [42] Terry, B.C., et al., The Effect of Silicon Powder Characteristics on the Combustion of Silicon/Teflon/Viton Nanoenergetics. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2014**. 39(3): p. 337-347.
- [43] He, W., et al., Highly Reactive Metastable Intermixed Composites (MICs): Preparation and Characterization. *Advanced Materials*, **2018**. 30(41): p. 1706293.
- [44] Layton, R.A., W.R. Murray, and J.L. Garbini, The Control of Power for Efficient Batch Mixing. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **1997**. 22(5): p. 269-278.

- [45] Pantoya, M.L. and J.J. Granier, Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2005**. 30(1): p. 53-62.
- [46] Zhang, D. and X. Li, Fabrication and Kinetics Study of Nano-Al/NiO Thermite Film by Electrophoretic Deposition. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2015**. 119(20): p. 4688-4694.
- [47] Wang, Y., et al., Thermite reactions of Al/CuO core-shell nanocomposites with WO₃. *Thermochimica Acta - Thermochim Acta*, **2007**. 463: p. 69-76.
- [48] Crane, C.A., et al., Nanoscale investigation of surfaces exposed to a thermite spray. *Applied Thermal Engineering*, **2011**. 31(6-7): p. 1286-1292.
- [49] Wang, H., et al., Ignition and Combustion Characterization of Ca(IO₃)₂-based Pyrotechnic Composites with B, Al, and Ti. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2018**. 43.
- [50] He, M., Electrophoretic Deposition of Al/CuO Energetic Materials and Their Heat Release Performance. *International Journal of Electrochemical Science*, **2020**: p. 12015-12029.
- [51] Kim, K.M., et al., Thermodynamic Analysis on the Aging of THPP, ZPP and BKNO₃ Explosive Charges in PMDs. *Energies*, **2019**. 12(2): p. 209.
- [52] Kanagaraj, G. and J. Yoh, Burning Characteristics of Pyrotechnic Time-Delay Composition Subjected to Moisture and Heat. *Journal of Propulsion and Power*, **2021**. 37: p. 1-8.
- [53] Lee, J., et al., Study on the Aging Mechanism of Boron Potassium Nitrate (BKNO₃) for Sustainable Efficiency in Pyrotechnic Mechanical Devices. *Scientific Reports*, **2018**. 8(1): p. 11745.
- [54] Zhang, J., J. Li, and Y. Han, Superhydrophobic PTFE Surfaces by Extension. *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**. 25(11): p. 1105-1108.
- [55] Barajas, A.M. and R.L. Panton, The effects of contact angle on two-phase flow in capillary tubes. *International Journal of Multiphase Flow*, **1993**. 19(2): p. 337-346.
- [56] Malavasi, I., Wettability Effects on Interface Dynamics and Phase-Change, Doctoral Thesis, Università Degli Studio Di Bergamo, Italy, **2016**
- [57] Kuo, C.-Y., et al., Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation. *Desalination*, **2008**. 233(1): p. 40-47.
- [58] Kamaz, M., et al., Surface Modification of PVDF Membranes for Treating Produced Waters by Direct Contact Membrane Distillation. *International journal of environmental research and public health*, **2019**. 16(5): p. 685.

- [59] Włoch, J., et al., Nanoscale Water Contact Angle on Polytetrafluoroethylene Surfaces Characterized by Molecular Dynamics-Atomic Force Microscopy Imaging. *Langmuir*, **2018**. 34(15): p. 4526-4534.
- [60] Ghosh Chaudhuri, R. and S. Paria, Dynamic contact angles on PTFE surface by aqueous surfactants solution in absence and presence of electrolytes. *Journal of colloid and interface science*, **2009**. 337: p. 555-62.
- [61] Huang, S., et al., Modified Micro-Emulsion Synthesis of Highly Dispersed Al/PVDF Composites with Enhanced Combustion Properties. *Advanced Engineering Materials*, **2019**. 21.
- [62] Tan, L., et al., Effect of Mixing Methods on the Thermal Stability and Detonation Characteristics of Ammonium Nitrate and Sodium Chloride Mixtures. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2017**. 42(11): p. 1315-1324.
- [63] Yilmaz, N. and G. Karakaş, Effect of Drying Conditions on the Characteristics and Performance of B/Fe₂O₃ Nano-Composites Prepared by Sol-Gel Method. *Central European Journal of Energetic Materials*, **2020**. 17: p. 85-106.
- [64] Wang, H., et al., Assembly and reactive properties of Al/CuO based nanothermite microparticles. *Combustion and Flame*, **2014**. 161: p. 2203-2208.
- [65] Zhang, Y., et al., Enhanced Energetic Performances Based on Integration with the Al/PTFE Nanolaminates. *Nanoscale Research Letters*, **2018**. 13.
- [66] Ke, X., et al., Rapid fabrication of superhydrophobic Al/Fe₂O₃ nanothermite film with excellent energy-release characteristics and long-term storage stability. *Applied Surface Science*, **2017**. 407: p. 137-144.
- [67] Julien, B., et al., Effect of substrate-induced localized stress on the combustion properties of Al/CuO reactive multilayer films. *Thin Solid Films*, **2021**. 740: p. 139000.
- [68] Zheng, Z., et al., Integration of the 3DOM Al/Co₃O₄ nanothermite film with a semiconductor bridge to realize a high-output micro-energetic igniter. *RSC Advances*, **2018**. 8: p. 2552-2560.
- [69] Berni A., Mennig M., Schmidt H. (2004) Doctor Blade. In: Aegerter M.A., Mennig M. (eds) *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Springer, Boston
- [70] Clark, B., et al., Synthesis and characterization of flexible, free-standing, energetic thin films. *Surface & Coatings Technology*, **2015**. 284: p. 422-426.
- [71] Anonim, Adhesive Coating Equipment, <http://www.holoeast.com/machines/coating/adhesive-coating-Meyer-Bar.html>, (Erişim tarihi: **23.01.2022**)

- [72] Anonim, Drawdown Rods, Drawdown Bars (Also Known As Mayer Bars), http://www.epakelectronics.com/uvps_curingcontrols_drawdowns_drawdownrodsandbars.htm (Erişim tarihi: **23.01.2022**)
- [73] Meeks, K., M.L. Pantoya, and C. Apblett, Deposition and characterization of energetic thin films. *Combustion and Flame*, **2014**. 161(4): p. 1117-1124.
- [74] Meeks, K., et al., Effects of rheological properties on reactivity of energetic thin films. *Combustion and Flame*, **2015**. **162**.
- [75] Sahoo, S., S. Danali, and P. Arya, Ignition Behavior of Al/Fe₂O₃ Metastable Intermolecular Composites. *International Journal of Engineering Research and Science*, **2017**. 3: p. 61-71.
- [76] Huang, S., et al., Experimental effective metal oxides to enhance boron combustion. *Combustion and Flame*, **2019**. 205: p. 278-285.
- [77] Angappan, S., et al., Synthesis of AlN - Presence and absence of additive. *Estonian Journal of Engineering*, **2013**. 19: p. 239-249.
- [78] Song, J.-X., et al., Thermal Properties and Kinetics of Al/ α -MnO₂ Nanostructure Thermite. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2017**. 29.
- [79] Liu, T., et al., Preparation and Properties of Boron-Based Nano-B/CuO Thermite. *KnE Materials Science*, **2016**. 1: p. 95.