

**BOR KATKILI DUYARSIZ TAHRİP GÜCÜ YÜKSEK
YENİ PATLAYICILARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF NEW BORON-BASED INSENSITIVE
ENHANCED BLAST EXPLOSIVES**

SELEN AKSU

PROF. DR. ZÜMRİYE AKSU

Tez Danışmanı

DOÇ. DR. TANER ATALAR

Eş Danışman

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

Asım Güngör'e...

ÖZET

BOR KATKILI DUYARSIZ TAHRİP GÜCÜ YÜKSEK YENİ PATLAYICILARIN GELİŞTİRİLMESİ

Selen AKSU

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zümriye AKSU

Eş Danışman: Doç. Dr. Taner ATALAR

Ocak 2024, 117 sayfa

Bu tez çalışması kapsamında, mühimmat sistemlerinde sıklıkla kullanılan alüminyum katkılı, polimer bağlı ve dökülebilir özellikte yüksek tahrip etkili patlayıcıların yerine kullanılacak ve daha iyi performans özellikleri gösterebilecek magnezyum kaplı bor (MKB) ve metal borür (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12}) gibi bor ve bileşikleri katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcılar geliştirilmiş ve üretilmiştir. Bu patlayıcıların içeriğinde katı bileşenler olarak enerjik dolgu malzemesi siklotetrametilen tetranitramin (HMX), metal yakıt olarak MKB veya metal borürler (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12}); sıvı bileşenler olarak ise bağlayıcı hidroksil sonlu polibütadien (HTPB), plastikleştirici isodesil pelargonat (IDP), katalizör trifenilbismut (TPB) ve dibütildin dilaurat (DBTDL), ıslatma maddesi lesitin ve sertleştirici izoforon diizosiyanat (IPDI) belirli bir formülasyonda yer almaktadır.

Tez çalışmasının ilk kısmında, referans ve geliştirilen patlayıcılarda katı bileşen olarak farklı ortalama tane boylarında kullanılan HMX'lerin ve metal/metaloit tozlarının karakterizasyon çalışmaları; fiziksel ve mekanik özellikleri (tane boyu dağılımı, gerçek yoğunluk, yığın yoğunluk, sıkıştırılmış yoğunluk, nemlilik ve SEM) ve HMX'ler için

ayrıca performans özellikleri (kalorifik enerji) ölçülerek gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Tez çalışmasının daha sonraki aşamasında, içeriğindeki Sınıf 5 HMX'in Sınıf 1 HMX'e ağırlıkça oranı 2,5 olan, katalizör olarak ağırlıkça %0,2 trifenil bizmut (TPB) ve metal yakıt olarak magnezyum kaplı borun (MKB) kullanıldığı ilk patlayıcı (MKB-01) üretilmiştir. Ancak üretilen MKB katkılı patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesinin ve kürlenme hızının yüksek olmasından dolayı istenilen işlenebilirlik özelliklerinde olmadığı gözlenmiştir. MKB katkılı patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesinin, içeriğinde yer alan HMX'lerin farklı ortalama tane boylarına ve bunların ağırlıkça birbirlerine oranlarına bağlı olduğu göz önüne alınarak, patlayıcının üretim sonu viskozitesini düşürmek amacıyla tüm bileşenler ve miktarları sabit tutularak, patlayıcı içerisinde farklı ortalama tane boylarında kullanılan HMX'lerin (Sınıf 1 (d50=164µm) ve Sınıf 5 (d50=24µm)) ağırlıkça birbirlerine oranları değiştirilmiş ve patlayıcı içerisinde farklı sınıflardaki HMX'ler (Sınıf 2(d50=36µm)/Sınıf 3(d50=317µm)) 0,5 oranında kullanılmıştır. Sonuçlar, patlayıcıda Sınıf 2/Sınıf 3 0,5 oranında HMX kullanımının patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesini işlenebilirlik sınırlarına çektiğini göstermiştir.

Patlayıcının kürlenme hızının yüksek bulunmasında etkili olan parametrelerden patlayıcı içerisinde yer alan katalizör miktarı ve türü de değiştirilerek patlayıcının içerdiği katalizör miktarı azaltılmış ve ayrı bir katalizör türü de denenmiştir. Sonuç olarak, ağırlıkça %0,0006 oranında DBTDL katalizörünün kullanımının MKB katkılı patlayıcının kürlenme hızını düşürerek işlenebilirliği sağladığı gözlenmiştir. Üretilen üretim sonu başlangıç viskozitesi ve kürlenme hızı optimize edilen MKB katkılı patlayıcının ve aynı formülasyonda üretilen alüminyum ve metal borür (AlB₂, MgB₂ ve AlB₁₂) katkılı patlayıcıların karakterizasyonu, fiziksel ve mekanik özellikleri (viskozite, nemlilik, gerçek yoğunluk, shore A sertlik, gerinim ve gerilim), ısıl özellikleri (ısı kapasitesi, ısıl iletkenlik katsayısı, ısıl genleşme katsayısı, vakum ısıl kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı), küçük ölçekli hassasiyet özellikleri (sürtünme hassasiyeti) ve performans özellikleri (kalorifik enerji, infilak hızı, şok basıncı ve darbe) ölçülerek gerçekleştirilmiş ve patlayıcıların özellikleri referans olarak alınan alüminyum katkılı patlayıcının özellikleri ile karşılaştırılarak AlB₂ katkılı patlayıcının özellikle ısıl ve performans özelliklerinin referans patlayıcıdan çok daha iyi olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak, yapılan tez çalışması bor gibi ülkemizde bol miktarda bulunan bir metaloitin alüminyum ile bileşiğinin patlayıcı üretiminde başarıyla kullanılabilceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcı, Magnezyum Kaplı Bor, Metal Borür

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF NEW BORON-BASED INSENSITIVE ENHANCED BLAST EXPLOSIVES

Selen AKSU

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU

Co-Supervisor: Doç. Dr. Taner ATALAR

January 2024, 117 pages

Within the scope of this thesis, enhanced blast explosives containing magnesium-coated boron (MCB) and metal boride (AlB_2 , MgB_2 and AlB_{12}) based boron compounds have been developed and produced, which can be used instead of aluminum-based, polymer-bonded and castable enhanced blast explosives that is frequently used in ammunition systems and which can show better performance characteristics. These explosives contain energetic filler cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) and metal fuels like MCB and metal borides (AlB_2 , MgB_2 and AlB_{12}) as solid component; as liquid components, the binder hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB), plasticizer isodesyl pelargonate (IDP), catalyst triphenylbismuth (TPB) and dibutyltin dilaurate (DBTDL), wetting agent lecithin and hardener isophorone diisocyanate (IPDI) are included in a specific formulation.

In the first part of the thesis, characterization studies of HMXs and metal/metalloid/metal boride powders used as solid components in the reference and developed explosives with different average particle sizes were carried out by measuring their physical and mechanical properties (particle size distribution, true density, bulk density, tapped

density, moisture and SEM) and for HMXs also their performance properties (calorific energy) and the results were evaluated.

In the next stage of the thesis, an explosive was produced using 40% magnesium coated boron (MCB) as metal fuel in a predetermined explosive formulation. However, it was observed that the MCB based explosive did not have the desired processability properties due to its high initial viscosity and curing rate. Considering that the initial viscosity of the MCB based explosive depends on the different average particle sizes of the HMXs in its content and their ratios to each other by weight, In order to reduce the initial viscosity of the explosive, the ratio of HMXs of different average particle sizes (Class 1 ($d_{50}=164\mu\text{m}$) and Class 5 ($d_{50}=24\mu\text{m}$)) to each other by weight was changed and HMXs of different classes (Class 2 ($d_{50}=36\mu\text{m}$)/Class 3 ($d_{50}=317\mu\text{m}$)) were used in the explosive at a ratio of 0.5. The results showed that the use of Class 2/Class 3 HMX at a ratio of 0.5 in the explosive brought the initial viscosity of the explosive to the limits of processability.

The amount and type of catalyst in the explosive, which is one of the parameters that are effective in the high curing rate of the explosive, were also changed and the amount of catalyst in the explosive was reduced and a different type of catalyst was also tried. As a result, it was observed that the use of 0.0006% DBTDL catalyst decreased the curing rate of the MKB based explosive and provided workability. Physical and mechanical properties (viscosity, true density, moisture, hardness, stress and strain), thermal properties (heat capacity, vacuum thermal stability, thermal conductivity coefficient, thermal expansion coefficient, VTS, glass transition temperature and autoignition temperature), sensitivity properties (friction sensitivity) and performance properties (calorific energy, detonation velocity, shock pressure and impulse) of MCB based explosive and aluminum and metal boride (AlB_2 , MgB_2 and AlB_{12}) based explosives produced in the same formulation, were measured and the properties of the explosives were compared with the properties of the reference aluminum based explosive. It was found that the thermal and performance properties of the AlB_2 based explosive were much better than the reference explosive. As a result, the thesis study has shown that the compound of a metalloid such as boron, which is abundant in our country, with aluminum can be used successfully in the production of enhanced blast explosives.

Keywords: Enhanced Blast Explosive, Magnesium Coated Boron, Metal Boride

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans tez çalışmamın hazırlanması ve yürütölmesi sırasında her konuda bana destek olup yardımlarını esirgemeyen ve kıymetli vaktini bana ayıran danışmanım Prof. Dr. Zümriye Aksu'ya ve

Beni doğru sorular sormaya iten, değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren ve her konuda bana destek olup yardımlarını esirgemeyen eş danışmanım Doç. Dr. Taner Atalar'a,

Benden desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Tarık Yücel'e,

İlgileri, emekleri ve desteklerinden dolayı TÜBİTAK SAGE'de birlikte çalıştığım meslektaşlarıma, YAPATA ve Kimyasal Kalite Kontrol alışanlarına,

Her zaman arkamda olan, benimle her koşulda gurur duyan ve canımdan çok sevdiğim aileme ve

Güler yüzü, kibarlığı ve güzel kalbiyle her zaman kalbimizde kalacak olan Asım Güngör'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELER.....	xi
ŞEKİLLER.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Enerjik Malzemeler	3
2.1.1. Yakıtlar.....	3
2.1.2. Piroteknikler	4
2.1.3. Patlayıcılar.....	5
2.2. Polimer Bağlı Patlayıcılar (PBP).....	11
2.2.1. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcılar.....	18
2.2.2. Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Patlama ve Çalışma Mekanizması.....	19
2.3. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Karakterizasyonu	20
2.3.1. Fiziksel ve Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu	21
2.3.2. Küçük Ölçekli Hassasiyet Karakterizasyonu	23
2.3.3. Isıl Özelliklerin Karakterizasyonu.....	23
2.3.4. Performans Özelliklerinin Karakterizasyonu	28
2.4. Polimer Bağlı Patlayıcılarda Bor ve Türevlerinin Metal Yakıt Olarak Kullanımı	
30	
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
3.1. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Üretimlerinde Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri	34
3.1.1. Enerjik Dolgu Malzemeleri	34
3.1.2. Metal Yakıtlar.....	35
3.1.3. Bağlayıcı.....	37
3.1.4. Plastikleştirici	37
3.1.5. Katalizörler.....	38

3.1.6. Islatma Maddesi	39
3.1.7. Sertleştirici	39
3.2. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Üretimlerinde Kullanılan Enerjik Dolgu Malzemelerinin ve Metal Yakıtların Karakterizasyon Çalışmaları	40
3.2.1. Fiziksel Özelliklerinin Ölçülmesi	40
3.2.2. Performans Özelliklerinin Ölçülmesi	44
3.3. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Üretimi.....	45
3.3.1. Magnezyum Kaplı Bor (MKB) Katkılı Patlayıcının Üretimi	46
3.3.2. MKB Dışındaki Metal/Metaloit Katkılı Patlayıcıların Üretimi	49
3.4. Üretilen Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Karakterizasyon Çalışmaları	49
3.4.1. Fiziksel ve Mekanik Özelliklerin Ölçülmesi	49
3.4.2. Isıl Özelliklerin Ölçülmesi	52
3.4.3. Küçük Ölçekli Hassasiyet Özelliğinin Ölçülmesi.....	56
3.4.4. Performans Özelliklerinin Ölçülmesi	56
4. DENEYSEL SONUÇLAR	60
4.1. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcı Üretimlerinde Kullanılan Katı Malzemelerin Karakterizasyonu	61
4.1.1. HMX'lerin Karakterizasyon Çalışmaları	61
4.1.2. Metal/Metaloit Tozlarının Karakterizasyon Çalışmaları	68
4.2. MKB Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Optimizasyonu ve Karakterizasyonu	72
4.2.1. MKB Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının Optimizasyon Çalışmaları	72
4.2.2. MKB Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının Karakterizasyon Çalışmaları	76
4.3. Alüminyum ve Metal Borür Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Karakterizasyonu	79
4.3.1. Alüminyum Katkılı Referans Olarak Tanımlanan Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının (Al-01) Karakterizasyon Çalışmaları.....	79
4.3.2. AlB ₂ Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının Karakterizasyon Çalışmaları	82
4.3.3. MgB ₂ Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının Karakterizasyon Çalışmaları	85

4.3.4. AIB₁₂ Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının Karakterizasyon Çalışmaları
88

5. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI.....	90
6. KAYNAKLAR.....	112
EKLER	117
EK 1- Tez Çalışması Orjinallik Raporu	117
ÖZGEÇMİŞ	118

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Dünyada en çok bilinen ve kullanılan polimer bağlı patlayıcılar, bileşimleri ve kullanım amaçları	18
Çizelge 2.2. Enerjik metal ve metal borürlerin yanma ısısı değerlerinin karşılaştırılması [63]	33
Çizelge 3.1. HMX'in fiziksel ve kimyasal özellikleri [64].	35
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan HMX'lerin ortalama tane boyları	35
Çizelge 3.3. Tip I küresel alüminyumun askeri standardında yer alan özellikleri [65]..	36
Çizelge 3.4. Metal/metaloit ve metal borür tozlarının kimyasal içerikleri.....	36
Çizelge 3.5. HTPB'nin özellikleri [67]	37
Çizelge 3.6. IDP'nin özellikleri [68]	38
Çizelge 3.7. TPB'nin özellikleri [69]	38
Çizelge 3.8. DBTDL'nin özellikleri [70]	39
Çizelge 3.9. Lesitin'in özellikleri [71].....	39
Çizelge 3.10. IPDI'nin özellikleri [72].....	40
Çizelge 3.11. Numunenin gerçek yoğunluk değerlerine göre sıkıştırılmış yoğunluk analizi için gerekli olan numune miktarı ve silindir kapasitesi.....	43
Çizelge 3.12. Magnezyum kaplı bor katkılı patlayıcının üretim sonu viskozitesinin optimizasyonu için hazırlanan deney seti	48
Çizelge 3.13. Magnezyum kaplı bor katkılı patlayıcının kürlenme hızı optimizasyonu için hazırlanan deney seti	48
Çizelge 4.1. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin gerçek yoğunluklarının, yığın yoğunluklarının, sıkıştırılmış yoğunluklarının ve sıkıştırılabilirlik değerlerinin karşılaştırılması.....	65
Çizelge 4.2. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin % nemliliklerinin karşılaştırılması.....	65
Çizelge 4.3. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin ölçülen kalorifik enerji değerlerinin karşılaştırılması	68
Çizelge 4.4. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan metal/metaloit tozlarının gerçek yoğunluklarının, yığın yoğunluklarının, sıkıştırılmış yoğunluklarının ve sıkıştırılabilirlik değerlerinin karşılaştırılması	70

Çizelge 4.5. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan metal/metaloit tozlarının % nemliliklerinin karşılaştırılması.....	70
Çizelge 4.6. Üretilen MKB katkılı patlayıcılarda katalizör olarak kullanılan TPB'nin ağırlıkça farklı oranlarında ve DBTDL'nin katalizör olarak kullanıldığı durumda elde edilen kürlenme hızlarının karşılaştırılması.....	76
Çizelge 4.7. MKB katkılı patlayıcının özellikleri	78
Çizelge 4.8. Alüminyum katkılı referans patlayıcının özellikleri	81
Çizelge 4.9. AlB ₂ katkılı patlayıcının özellikleri	84
Çizelge 4.10. MgB ₂ katkılı patlayıcının özellikleri.....	87
Çizelge 4.11. AlB ₁₂ katkılı patlayıcının özellikleri	89
Çizelge 5.1. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve diğer metal borür katkılı patlayıcıların üretim sonu başlangıç viskozitelerinin ve kürlenme hızlarının karşılaştırılması.....	94
Çizelge 5.2. Optimum formülasyonda üretilen MKB katkılı patlayıcının ve patlayıcı içeriğindeki metal/metaloitlerin % nemliliklerinin karşılaştırılması	95
Çizelge 5.3. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ve patlayıcı içeriğindeki metal/metaloitlerin gerçek yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması	96
Çizelge 5.4. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların sertlik değerlerinin ve bu değerlere ulaşma sürelerinin karşılaştırılması	97
Çizelge 5.5. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların en yüksek kuvvet noktasındaki gerinim ve gerilim değerlerinin karşılaştırılması	98
Çizelge 5.6. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ısı iletkenlik katsayısı değerlerinin karşılaştırılması	99
Çizelge 5.7. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ısı genleşme katsayılarının karşılaştırılması	100
Çizelge 5.8. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcılarda kullanılan metal/metaloitlerin, metal/metaloitlerin polimer matris karışımlarının ve tüm patlayıcı bileşenlerini içeren patlayıcıların birbirleriyle uyumluluğunu tanımlamak	

için kullanılan vakum ısı kararlılık analizinde açığa çıkan gaz miktarlarının karşılaştırılması.....	103
Çizelge 5.9. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların kısıtlı ve kısıtsız alandaki piklerinin oluştuğu camsı geçiş sıcaklıklarının ve piklerin altında kalan alanların karşılaştırılması.....	106
Çizelge 5.10. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların kendiliğinden tutuşma sıcaklıklarının karşılaştırılması.....	107
Çizelge 5.11. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların tetiklendiği sürtünme kuvvetlerinin karşılaştırılması.....	108
Çizelge 5.12. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların kalorifik enerjilerinin ve referans patlayıcıdan (Al-01) % farklılıklarının karşılaştırılması	108
Çizelge 5.13. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların infilak hızlarının karşılaştırılması.....	109

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Enerjik malzemelerin uygulama alanlarına göre sınıflandırılması [7]	3
Şekil 2.2. Roket yakıtının ateşleme sonrası görüntüsü	4
Şekil 2.3. Piroteknik malzemelerin ateşleme sonrası görüntüsü.....	4
Şekil 2.4. Patlayıcıların ateşleme sonrası görüntüsü.....	5
Şekil 2.5. Yaygın olarak kullanılan birincil patlayıcılardan (a) Kurşun Azidin, (b) Kurşun Stifnatın, (c) Potasyum Dinitrobenzofuroksanın, (d) Baryum Stifnatın molekül yapıları.....	7
Şekil 2.6. Yaygın olarak kullanılan ikincil patlayıcıların moleküler yapıları	7
Şekil 2.7. Yaygın olarak kullanılan üçüncül patlayıcıların molekül yapıları.....	8
Şekil 2.8. Pikrik asitin molekül yapısı	9
Şekil 2.9. Tetrilin molekül yapısı.....	9
Şekil 2.10. TNT'nin molekül yapısı.....	10
Şekil 2.11. Nitroguanidinin molekül yapısı	10
Şekil 2.12. Polimer bağlı dökülebilir patlayıcıların bileşenleri	13
Şekil 2.13. Poliüretan oluşum reaksiyonu.....	16
Şekil 2.14. HTPB ve IPDI reaksiyonu sonucu poliüretan oluşumu [27].	16
Şekil 2.15. Poliüretanın zinciri genel yapısı [29].....	17
Şekil 2.16. Yüksek tahrip etkili patlayıcıların çalışma mekanizması	20
Şekil 2.17. İdeal şok dalgasının basınç-zaman değişimi [49,50].....	30
Şekil 3.1. HMX'in molekül yapısı.....	34
Şekil 3.2. HTPB'nin moleküler yapısı [66]	37
Şekil 3.3. IDP'nin moleküler yapısı.....	37
Şekil 3.4. (a) DBTDL'nin molekül yapısı, (b) TPB'nin molekül yapısı [26].....	38
Şekil 3.5. IPDI'nin kimyasal yapısı	40
Şekil 3.6. Lazer kırınım tane boyu dağılım cihazı (Horiba LA-960V2).....	41
Şekil 3.7. Gerçek yoğunluk ölçüm cihazı (Micromeritics- Accupyc II 1345).....	41
Şekil 3.8. (a,b) Yığın yoğunluk ölçüm cihazı	42
Şekil 3.9. Sıkıştırılmış Yoğunluk Ölçüm Cihazı (Engelsmann-Type Stav 2)	43
Şekil 3.10. Nem Ölçüm Cihazı (Mettler Toledo Karl Fischer C30S).....	44
Şekil 3.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (Tescan GAIA3+Oxford XMax 150 EDS, HÜNİTEK, Hacettepe Üniversitesi).....	44

Şekil 3.12. Kalorifik enerji ölçüm cihazı (a) İzoperibol Kalorimetre Cihazı (b) Cihazın kalorimetre bombası (Parr 6200)	45
Şekil 3.13. Dökülebilir patlayıcı üretimlerinde kullanılan örnek karıştırıcı-reaktör sistemi ve karıştırıcı	46
Şekil 3.14. (a) Viskozimetre (b) Ölçüm milleri (Brookfield LV2DT)	50
Şekil 3.15. Sertlik Ölçüm Cihazı (Bareiss BS61 II, Seri no: 3933)	51
Şekil 3.16. Çekme test cihazı (5900 Serisi Instron)	51
Şekil 3.17. (a, b) Çekme test numunesi	52
Şekil 3.18. Isı kapasitesi ölçüm cihazı (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, TA Instruments, DSC250).....	52
Şekil 3.19. Isıl İletkenlik Katsayısı Ölçüm Cihazı (C-Therm).....	53
Şekil 3.20. Termomekanik Analizör, TMA (TA Instruments, Q400).....	53
Şekil 3.21. Vakum Isıl Kararlılık Ölçüm Cihazı (OZM Stabil VI Modern)	54
Şekil 3.22. Dinamik Mekanik Analizör (DMA850).....	55
Şekil 3.23. Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı test düzeneği	55
Şekil 3.24. BAM Sürtünme Hassasiyeti Test Aparatı [37].....	56
Şekil 3.25. (a) MgB_2 -01 patlayıcısı, (b) MKB-12 patlayıcısı, (c) AlB_2 -01 patlayıcısı, (d) Al-01 patlayıcı numuneleri	57
Şekil 3.26. İnfilak hızı test numunesi	58
Şekil 3.27. (a) İnfilak hızı test düzeneği şeması (b) İnfilak hızı test düzeneği.....	58
Şekil 3.28. (a) Kapalı oda infilak etkinliği test numunesi, (b) Test numunesinin kesit görünümü	59
Şekil 3.29. Kapalı oda infilak etkinliği test düzeneği.....	59
Şekil 4.1. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin tane boyu dağılım grafikleri	62
Şekil 4.2. Sınıf 1 HMX'in 250x (a) ve 1kx (b) büyütme oranlarında, Sınıf 2 HMX'in 500x (c) ve 1kx (d) büyütme oranlarında, Sınıf 3 HMX'in 250x (e) ve 1kx (f) büyütme oranlarında ve Sınıf 5 HMX'in 500x (g) ve 1kx (h) büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri.....	67
Şekil 4.3. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan metal/metaloitlerin tane boyu dağılım grafikleri	69
Şekil 4.4. Sırasıyla Al (a, b), AlB_2 (c, d), MgB_2 (e, f), MKB (g, h) ve AlB_{12} (i, j) tozlarının sırasıyla 5kx ve 10kx büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	72
Şekil 4.5. MKB-01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi... 73	73

Şekil 4.6.	MKB katkılı patlayıcıda yer alan Sınıf 5 ($d_{50}=24\mu\text{m}$)/Sınıf 1 HMX ($d_{50}=164\mu\text{m}$) oranının ve Sınıf 2 ($d_{50}=36\mu\text{m}$)/Sınıf 3 ($d_{50}=317\mu\text{m}$) =0,5 oranındaki HMX karışımının üretim sonu başlangıç viskozitesine etkisi....	74
Şekil 4.7.	MKB-09 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi ...	75
Şekil 4.8.	MKB katkılı patlayıcıda a. katalizör olarak kullanılan TPB'nin ağırlıkça oranındaki değişimine; b. katalizör türüne (% DBTDL = 0,0006) bağlı olarak patlayıcıların üretim sonu viskozitelerinin zamanla değişimleri.....	76
Şekil 4.9.	MKB-12 patlayıcısının toplam darbe-zaman grafiği	79
Şekil 4.10.	Referans olarak tanımlanan Al-01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamanla değişimi	80
Şekil 4.11.	Al-01 referans patlayıcısının toplam darbe-zaman grafiği	82
Şekil 4.12.	AlB ₂ -01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi ..	82
Şekil 4.13.	AlB ₂ -01 patlayıcısının toplam darbe-zaman grafiği	85
Şekil 4.14.	MgB ₂ -01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi .	85
Şekil 4.15.	MgB ₂ -01 patlayıcısının toplam darbe-zaman grafiği.....	88
Şekil 4.16.	AlB ₁₂ -01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi .	88
Şekil 5.1.	Optimum formülasyonda üretilen alüminyum katkılı referans (Al-01), MKB ve diğer metal borür katkılı patlayıcıların üretim sonu viskozitelerinin zamanla değişim eğrilerinin karşılaştırılması	93
Şekil 5.2.	Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırılması	99
Şekil 5.3.	Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB, AlB ₂ ve MgB ₂ katkılı patlayıcıların görüntüleri	101
Şekil 5.4.	Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların $\tan(\delta)$ değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırılması	106
Şekil 5.5.	Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür (AlB ₂ ve MgB ₂) katkılı patlayıcıların meydana getirdikleri şok basınçlarının zamanla değişimlerinin karşılaştırılması	110
Şekil 5.6.	Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların meydana getirdikleri toplam darbelerin zamanla değişimlerinin karşılaştırılması	111

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat derece
kJ	Kilojoule
g	Gram
cm ³	Santimetre küp
J	Joule
µm	Mikrometre
ppm	Milyonda bir birim
mg	Miligram
cP	Santipoise
Pa	Paskal
s	Saniye
ml	Mililitre
m ²	Metrekare
kV	Kilovolt
cal	Kalori
L	Litre
MPa	Megapaskal
W	Watt
K	Kelvin
m	Metre
ms	Milisaniye
N	Newton
Hz	Hertz

Kısaltmalar

PBP	Polimer Bağlı Patlayıcı (ing. Polymer Bonded Explosive)
MKB	Magnezyum Kaplı Bor
HMX	Siklotetrametilen Tetranitramin (ing. Cyclotetramethylenetetranitramine)
HTPB	Hidroksil Sonlu Polibütadien (ing. Hydroxyl Terminated Polybutadiene)
IDP	İzodesil Pelargonat (ing. Isodecyl Pelargonate)
TPB	Trifenil Bizmut (ing. Triphenyl Bismuth)
DBTDL	Dibütülin Dilaurat (ing. Dibutyltin Dilaurate)
IPDI	İzoforon Diizosiyanat (ing. Isophorone Diisocyanate)

1. GİRİŞ

Günümüzde askeri amaçlı kullanılan patlayıcıların üretim, depolama ve taşıma işlemleri sırasında kazara patlama ihtimalinin düşük (duyarsız) olması büyük önem arz etmektedir. Görece duyarsız patlayıcılar içinde yer alan polimer bağlı patlayıcılar, içeriğinde bulunan enerjik dolgu malzemesi ve metal yakıt gibi katı malzemelerin polimer matris ile kaplanarak sağrılaştırılması sonucu elde edilir. Yüksek tahrip etkili patlayıcılar, içeriğinde yüksek oranda metal yakıt bulunduran duyarsız polimer bağlı patlayıcılardır. Bu patlayıcılarda genellikle metal yakıt olarak alüminyum kullanılmaktadır. Son yıllarda, alüminyum yerine kalorifik enerjisi daha yüksek olan bor ve türevlerinin kullanılmasına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır.

Bu tez çalışmasında, alüminyum katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcılardan daha yüksek performansa sahip olabilecek bor katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcıların geliştirilmesi amacıyla, patlayıcıların üretiminde metal yakıt olarak magnezyum kaplı borun (MKB) ve metal borürlerin (AlB_2 , MgB_2 , AlB_{12}) kullanılabilirliği araştırılmıştır. Askeri standartlarla tescillenmiş ve literatürde yer alan yüksek tahrip etkili patlayıcıların formülasyonlarından yola çıkılarak önceden belirlenen ve katı bileşenler olarak enerjik dolgu malzemesi, metal yakıt, sıvı bileşenler olarak ise bağlayıcı, plastikleştirici, katalizör, ıslatma maddesi ve sertleştirici bileşenlerini içeren formülasyonda metal yakıt olarak ilk magnezyum kaplı bor (MKB) denenmiştir. MKB katkılı patlayıcı üretiminde çok yüksek üretim sonu başlangıç viskozitesi (akmazlık) ve kürlenme hızı (kısa dökülebilirlik süresi) gibi patlayıcının işlenebilirliği problemleriyle karşılaşmıştır. Patlayıcı içerisinde yer alan enerjik malzemesinin (siklotetrametilen tetranitramin, HMX) tane boyu dağılımı ve oranı değiştirilerek üretim sonu başlangıç viskozitesi; patlayıcı içerisinde yer alan katalizör miktarı ve türü değiştirilerek de kürlenme hızı optimize edilmiştir. Sonuç olarak, işlenebilir özellikte magnezyum kaplı bor katkılı patlayıcı elde edilmiştir. Tez çalışmasının daha sonraki aşamasında, optimize edilen formülasyonda metal yakıt olarak alüminyum kullanılarak üretilen patlayıcı referans patlayıcı olarak belirlenmiştir. Daha sonra yine aynı formülasyonda metal borür (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12}) katkılı patlayıcılar üretilmiştir. Optimum formülasyonda üretilen tüm patlayıcıların fiziksel ve mekanik, küçük ölçekli hassasiyet, ısıl ve performans özelliklerinin karakterizasyonları gerçekleştirilerek referans patlayıcı ile kıyaslaması yapılmıştır. Sonuçlar, AlB_2 katkılı

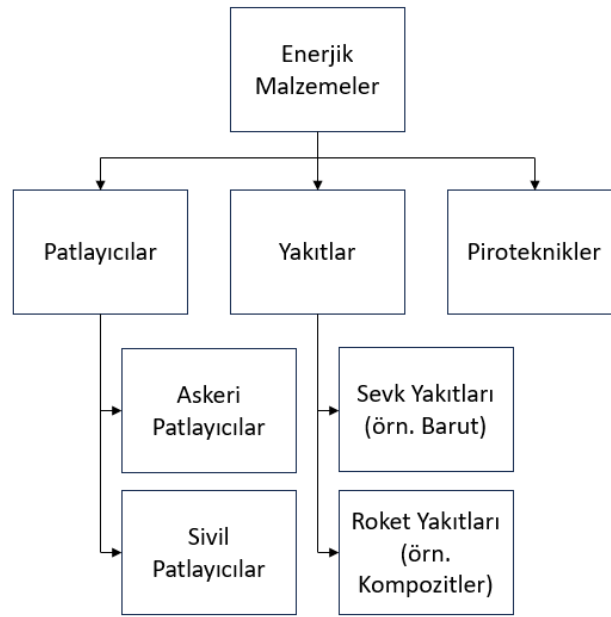
yüksek tahrip etkili patlayıcının çoğu özelliğinin alüminyum katkılı referans patlayıcıdan daha iyi olduğunu göstermiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Enerjik Malzemeler

Enerjik malzemeler, tetiklenme sonucu hızla reaksiyona giren ve yüksek miktarda ısı ve ışık şeklinde enerji açığa çıkaran malzemelerdir [1,2]. Enerjik bir malzeme, şok, termal veya kimyasal uyarılara yanıt olarak ekzotermik kimyasal reaksiyonlara girebilmektedir [3]. Moleküler yapılarında genellikle nitro ($-NO_2$), azid ($-N_3$) ve hidrazino ($-N_2H_4$) grupları içeren bileşiklerdir [2,4].

Enerjik malzemeler çok sayıda askeri ve endüstriyel uygulamaya sahiptir [3,5]. Şekil 2.1’de gösterildiği üzere uygulama alanlarına bağlı olarak, enerjik malzemeler patlayıcılar, yakıtlar ve piroteknikler olarak sınıflandırılabilir [5,6].



Şekil 2.1. Enerjik malzemelerin uygulama alanlarına göre sınıflandırılması [7]

2.1.1. Yakıtlar

Yakıtlar, adyabatik yanmaları için gerekli oksijeni kendi içlerinde barındıran yanıcı maddelerdir ve asıl işlevleri bir mermiye, rokete veya füzeye itki vermektir. Yakıtlar, yalnızca yanarlar, patlamaları onlardan talep edilen bir özellik değildir. Yanma genellikle oldukça şiddetli bir şekilde gerçekleşir ve buna bir alev veya kıvılcım eşlik eder; ancak infilaklı patlayıcılarda olduğu gibi keskin, yüksek sesli bir patlama meydana gelmez. Yakıtlar, bir alev veya kıvılcım tarafından başlatılarak katı halden gaz hale milisaniyeler

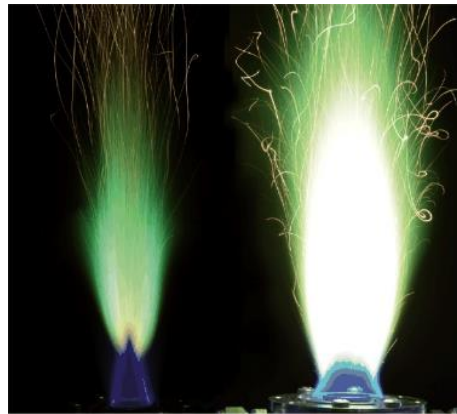
içinde geçebilirler [8]. Yakıtlar, roketler için itki amaçlı kullanılabilirdiği gibi küçük kalibre silahlarda sevk barutu şeklinde de kullanılırlar. Yakıtlar, kullanım alanlarına göre sevk ve roket yakıtları olarak sınıflandırılırlar. Nitrogliserin, karabarut ve amonyum nitrat yakıtlara örnek olarak verilebilir. Roket yakıtlarının ateşleme sonrası görüntüsü Şekil 2.2’de örneklendirilmiştir.



Şekil 2.2. Roket yakıtının ateşleme sonrası görüntüsü

2.1.2. Piroteknikler

Piroteknik bileşimler, patlayıcı olmayan, tetiklendiğinde ekzotermik kimyasal reaksiyonların bir sonucu olarak, ısı, ışık, ses, gaz, duman veya bunların kombinasyonları ile etki yaratmak üzere tasarlanmış madde veya maddeler karışımıdır [8]. Tüm piroteknik bileşimler, oksitleyici ve indirgeyici madde içermektedir. Piroteknikler ayrıca, kullanım amacına bağlı olarak, bağlayıcı, sevk barutu, renklendirici ve duman ve gürültü oluşturucu katkı maddeleri de içerebilirler. Piroteknik bir malzemenin ateşleme sonrası görüntüsü Şekil 2.3’te örneklendirilmiştir.



Şekil 2.3. Piroteknik malzemelerin ateşleme sonrası görüntüsü

2.1.3. Patlayıcılar

Patlayıcılar yüksek miktarda ısı, ışık ve basınç ortaya çıkarabilen saf halde veya çeşitli karışımlar şeklinde kullanılabilen maddeler olarak tanımlanmaktadır [9]. Patlayıcıların tetiklenmesi yığın malzemede başlar; daha düşük bileşim seviyelerine doğru ilerler ve muhtemelen atomik alanda devam ederek nihai (çoğunlukla gaz halindeki) ürünleri meydana getirir [10]. Enerjilerini mikrosaniyeler içerisinde serbest bırakırlar [3]. Patlayıcılar, kullanım alanlarına göre askeri amaçlı ve sivil amaçlı patlayıcılar olarak ikiye ayrılırlar (Şekil 2.1). Patlayıcı bir malzemenin ateşleme sonrası görüntüsü Şekil 2.4'te örneklendirilmiştir.



Şekil 2.4. Patlayıcıların ateşleme sonrası görüntüsü

Sivil Patlayıcılar

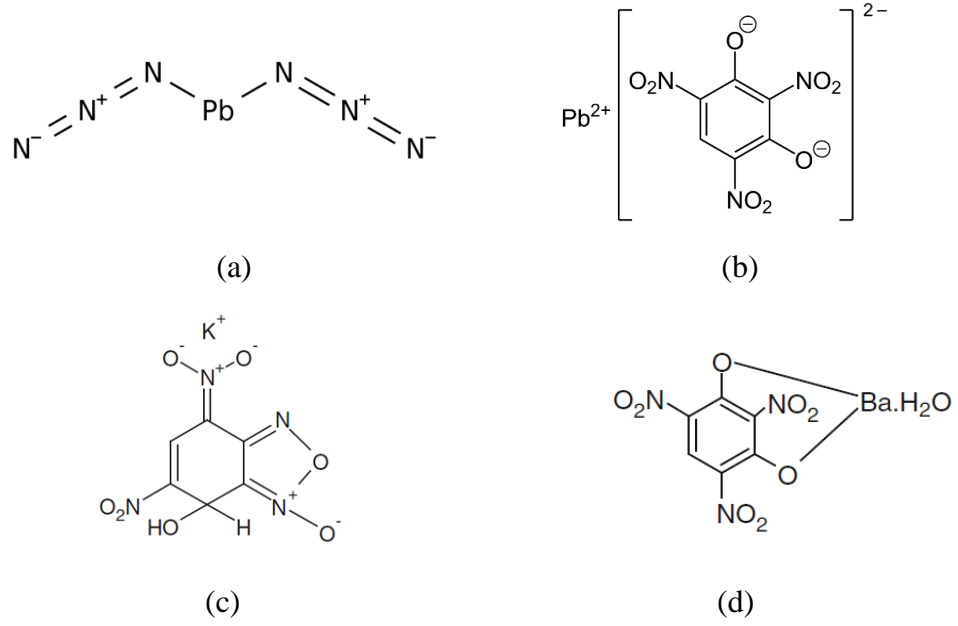
Sivil patlayıcılar aynı zamanda ticari patlayıcılar olarak da bilinirler. Genellikle madencilik, taş ocakçılığı, inşaat ve tünel inşası için kullanılırlar.

Askeri Patlayıcılar

Askeri patlayıcılar, performans, işlevsellik ve güvenli kullanım, depolama ve nakliye açısından ilgili gereksinimleri karşılaması gereken yüksek patlayıcılardır. Bu gereksinimler, birim hacim başına maksimum güç, yüksek patlama hızı, olumsuz depolama koşullarında yüksek termal kararlılık ve şok, sürtünme ve darbeye karşı duyarsızlık olarak tanımlanmaktadır [11]. Bu tür patlayıcılar, zayıf ve orta şiddetli uyarılara karşı duyarsız olmalarına karşın oldukça güçlüdürler. Patlatılabilmeleri için fünüye ihtiyaç duyarlar [8,9,11,12]. Askeri patlayıcılar genellikle sadece karbon, hidrojen, oksijen ve nitrojen atomları içeren organik moleküllerdir. Özellikle oksijen ve nitrojen atomları bu moleküllerde tipik olarak nitro grupları (-NO₂) olarak bulunur

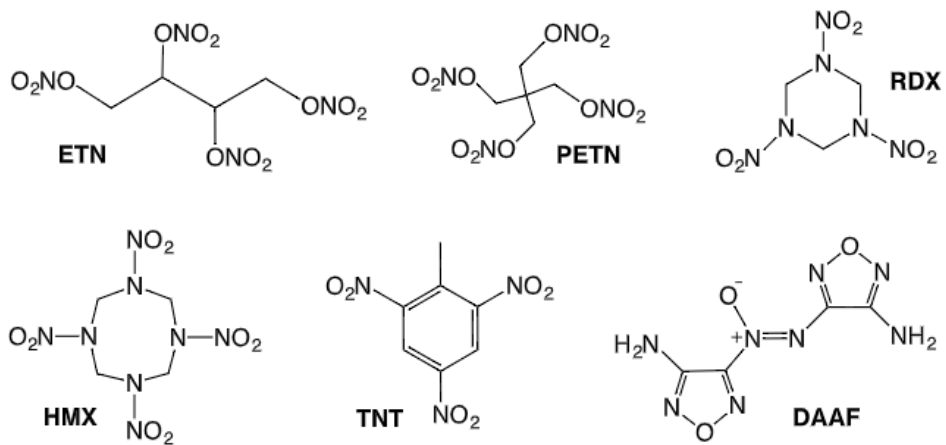
[4,8,9,11,12]. Bu moleküllerin patlayıcı doğası içeriğindeki nitro gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, askeri patlayıcılar genellikle nitro grubu içeren patlayıcılar olarak adlandırılmaktadır. Siklotrimetilen-trinitramin (RDX), hekzanitrohekzaazawurtzitan (CL-20), pentaeritritol tetranitrat (PETN), siklotetrametilen-tetranitramin (HMX) ve trinitrotoluen (TNT) yaygın olarak kullanılan askeri patlayıcılardır [13]. Askeri patlayıcılar hassasiyetlerine göre birincil, ikincil ve üçüncül olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

Birincil patlayıcılar, ısı, darbe, sürtünme ve elektrostatik uyarılarla kolayca tutuşabilen ve de tetiklenebilen hassas malzemelerdir. Yaygın olarak kullanılan birincil patlayıcılardan kurşun azotür, kurşun stiftat (trinitroresorsinat), potasyum dinitrobenzofuroksan (KDNBF) ve baryum stiftatın molekül yapıları Şekil 2.5'te verilmiştir [8]. Bu malzemelerin tutuşmaları için gerekli aktivasyon enerjileri düşüktür [12]. Bir birincil patlayıcının en önemli özelliği, parlamadan patlamaya geçişlerinin (ing. Deflagration To Detonation Transition, DDT) çok hızlı olmasıdır. Parlamadan patlamaya geçişlerinin hızlı olması bir birincil patlayıcının güçlü yanı olmasının yanı sıra aynı zamanda zayıflığıdır. Birincil patlayıcıda yanlılıkla parlamanın meydana gelmesi patlayıcının patlamasına neden olabilmektedir. Diğer tüm parametreler aynı olduğunda, bir birincil patlayıcının parlamadan patlamaya geçişi ne kadar hızlıysa patlayıcı o kadar güçlüdür denmektedir [11]. Birincil patlayıcılar, tetiklenmeye daha az hassas olan ikincil patlayıcılara veya yakıtlara gerekli enerjiyi iletme kabiliyetine sahiptirler [8,14]. Genellikle fünyelerde, patlatma kapsüllerinde (ing. Blasting Cap) ve başlatıcılarda (ing. Initiator) kullanılırlar. Birincil patlayıcılar genellikle daha karmaşık mühimmat sistemleri içerisine gömülü olduğundan hizmet ömürleri boyunca değiştirilmeleri beklenmez. Bu nedenle, birincil patlayıcıların yüksek sıcaklıklarda bile diğer bileşenlerle uzun vadeli kararlılıkları ve uyumlulukları esastır. Bu patlayıcılar, ayrıca neme ve atmosferik karbondioksite karşı duyarsız olmalıdırlar [15].



Şekil 2.5. Yaygın olarak kullanılan birincil patlayıcılardan (a) Kurşun Azidin, (b) Kurşun Stifnatın, (c) Potasyum Dinitrobenzofuroksanın, (d) Baryum Stifnatın molekül yapıları

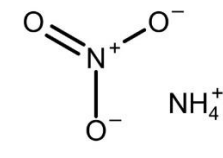
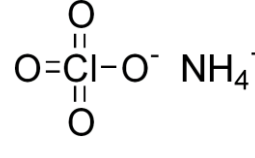
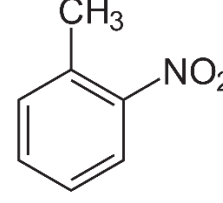
İkincil patlayıcılar, hem mekanik şoka hem de aleve karşı birincil patlayıcılara nispeten daha duyarsız patlayıcılardır. Genellikle, birincil patlayıcılardan daha güçlüdürler. Patlayabilmeleri için yemleme şarjına (ing. Booster) veya füyeye ihtiyaç duyarlar [11]. Askeri alanda en yaygın kullanılan ikincil patlayıcılara örnek olarak TNT, tetril, nitroguanidin, RDX, HMX, 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB), PETN, CL-20 verilebilir (Şekil 2.6) [8,13].



Şekil 2.6. Yaygın olarak kullanılan ikincil patlayıcıların moleküler yapıları

Üçüncül patlayıcılar, esas olarak amonyum nitrat (AN), amonyum perklorat (AP) ve mononitrotoluen (MNT) gibi oksitleyicilerden meydana gelmektedir (Şekil 2.7). Üçüncül

patlayıcıları alev, çarpma veya sürtünme yoluyla patlatmak daha zordur. Üçüncül patlayıcılar, madencilik ve yıkım amacıyla yaygın olarak kullanılan ve askeri ikincil patlayıcılardan daha düşük patlama hızlarına sahip olan duyarsız patlayıcıları dahil etmek ve/veya ayırmak için bazen sınıflandırmaya eklenen ekstra bir gruptur.

Amonyum Nitrat	 AN
Amonyum Perklorat	 AP
Mononitrotoluen	 MNT

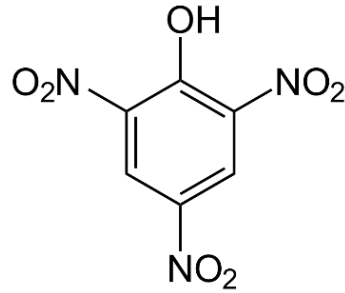
Şekil 2.7. Yaygın olarak kullanılan üçüncül patlayıcıların molekül yapıları

Askeri Patlayıcıların Tarihi Gelişimi

Potasyum nitrat (oksitleyici) ile karıştırılmış, toz haline getirilmiş kömür ve kükürt karışımı (yakıt) olan karabarut, tarihte kullanılan ilk askeri patlayıcı bileşimi olarak düşünülmektedir. Karabarut, Çin'de (MÖ 220) tesadüfen keşfedilmiştir. Bu önemli keşif, İngiliz keşiş Roger Bacon (1249) ve Alman keşiş Berthold Schwarz'ın (1320) karabarutun özelliklerini araştırmaya başladığı 13. ve 14. yüzyıllara kadar uykuda kalmıştır. Karabarut, 15. yüzyılda küçük silahlarda ve el bombalarında, 16. yüzyılda ise büyük silah sistemlerinde kullanılmaya başlanmıştır [8].

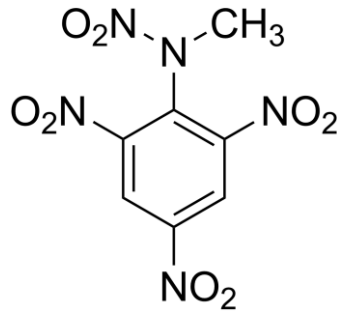
Kara barutun yerine ikame edilebilecek bir patlayıcı olan pikrik asit [trinitrofenol, (C₆H₃N₃O₇)] (Şekil 2.8), 1885 yılında Turpin tarafından bulunmuştur. 1888 yılında İngiliz mühimmatlarında karabarut yerine, Liddite adı verilen pikrik asit kullanılmaya başlanmıştır. Panpushko da 1894 yılında Rusya'da pikrik asit hazırlayarak pikrik asitin patlayıcı olarak potansiyelini kısa sürede fark etmiştir. Sonunda, pikrik asit, tüm dünyada askeri kullanımlar için temel patlayıcı olarak kabul edilmiştir. Fakat pikrik asit tuzlarının

oldukça hassas olması nedeniyle kazara patlama riskinin yüksek olması ve erimesi için yüksek sıcaklıklarda uzun süre tutulmasının gerekmesi gibi bazı dezavantajları vardı [8].



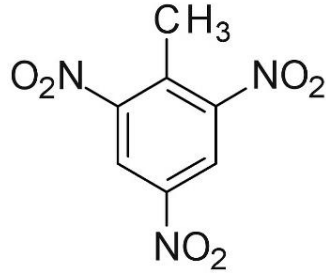
Şekil 2.8. Pikrik asidin molekül yapısı

Pikrik asidin geliştirildiği zamanda tetril (Şekil 2.9) adı verilen bir patlayıcı da geliştirilmekteydi. Tetril, ilk olarak 1877 yılında Mertens tarafından hazırlanmış ve 1883 yılında Romburgh tarafından yapısı belirlenmiştir. Tetril, 1906 yılında patlayıcı olarak kullanılmış ve bu yüzyılın başlarında elektrik füyelerinin temel şarjı olarak sıklıkla kullanılmıştır.



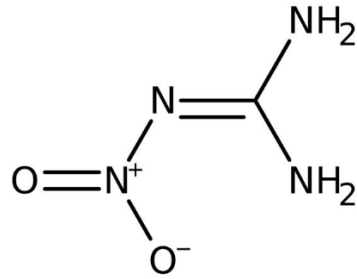
Şekil 2.9. Tetrilin molekül yapısı

Trinitrotoluene (TNT) (Şekil 2.10), Alman bilim adamı J. Willibrand tarafından hazırlanmıştır. TNT üretimi 1891 yılında Almanya'da başlamıştır. 1899 yılında, alüminyum ve TNT karıştırılarak bir patlayıcı bileşimi elde edilmiştir. 1902 yılında TNT, Alman Ordusu tarafından pikrik asidin yerine kullanılmak üzere kabul edilmiştir. 1912 yılında ise ABD Ordusu da TNT'yi kullanmaya başlamıştır. 1914 yılına gelindiğinde, TNT, I. Dünya Savaşı sırasında tüm ordular için standart patlayıcı haline gelmiştir [6,8].



Şekil 2.10. TNT'nin molekül yapısı

Nitroguanidin (Şekil 2.11), ilk olarak Jousselein tarafından hazırlanmış, ancak 1900 yılına kadar yakıtlarda kullanılmamıştır. Nitroguanidin, Birinci Dünya Savaşı'nda Almanlar tarafından bir mermiyi patlatmak için tasarlanmış bir patlayıcı yükü olarak da kullanılmıştır [8]. Nitroguanidin, II. Dünya Savaşı sırasında ve daha sonra üçlü bazlı yakıtlarda da kullanılmıştır. Birinci Dünya Savaşı'ndan sonra, yeni ve daha güçlü patlayıcı maddeler bulmak için büyük araştırma programları başlatılmıştır. Bu programların sonunda, Siklonit veya Hekzojen olarak da adlandırılan siklotrimetilenitrinitramin [(RDX) (C₃H₆N₆O₆)] ve pentaeritrol tetranitrat [(PETN) (C₅H₈N₄O₁₂)] geliştirilmiştir [8].



Şekil 2.11. Nitroguanidinin molekül yapısı

PETN, ilk olarak 1894 yılında pentaeritrolün nitrasyonu ile hazırlanmıştır. Bu malzemenin darbeye karşı daha hassas ve kimyasal kararlılığının daha zayıf olmasından dolayı %50 PETN ve %50 TNT içeren patlayıcı bileşimler geliştirildi ve 'Pentrolit' veya 'Pentolite' olarak adlandırılmıştır. Bu bileşim, el ve tanksavar bombalarını, füyeleri, tüfek bombalarını ve tanksavar mermilerini doldurmak için kullanılmıştır [6,8].

Siklonit (RDX) ilk olarak Henning of Germany tarafından hazırlanmıştır. Henning, Hexogen adını verdiği RDX'yi tıbbi amaçlar için kullanmıştır. RDX'in bir patlayıcı olarak

değerini ilk fark eden Alman E. Von Herz olmuştur. Ancak, II. Dünya Savaşı'na kadar RDX'in üretim süreçlerinde ve uygulamalarında önemli bir çalışma yapılmamıştır. RDX, II. Dünya Savaşı sırasında İngiliz mermi ve bombalarında ana dolgu olarak kullanılmamış, patlayıcı bileşimlerin gücünü artırmak için TNT'ye eklenmiştir. RDX, Almanya, Fransa, İtalya, Japonya, Rusya, ABD, İspanya ve İsveç'te patlayıcı bileşimlerde kullanılmıştır. Yeni ve daha güçlü patlayıcılar ve patlayıcı bileşimler geliştirebilmek adına araştırma ve geliştirme çalışmaları II. Dünya Savaşı boyunca devam etmiştir. Oktojen [(HMX) ($C_4H_8N_8O_8$)] olarak bilinen siklotetrametilentetranitramin ve Torpex (TNT/RDX/alüminyum), II. Dünya Savaşı'nın sonunda kullanıma sunulmuştur. 1952'de %75 HMX ve %25 TNT içeren 'Octol' adlı eriyik-dökülebilir (ing. melt-castable) patlayıcı bileşimi geliştirilmiştir. TNT tek başına kullanılabildiği gibi amonyum nitrat ile karıştırılıp amatol olarak, alüminyum tozu ile karıştırılıp tritonal olarak, RDX ile karıştırılıp siklonit veya Comp-B (ing. Composition B) olarak kullanılabilir [8].

Kazara patlama riskini en aza indirebilmek adına TNT içeren eriyik-dökülebilir patlayıcılara kıyasla daha duyarsız patlayıcı geliştirme çalışmalarına yoğunlaşmıştır. İlk polimer bağlı patlayıcı (PBP) bileşimi 1952 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) bulunan Los Alamos Bilimsel Laboratuvarlarında geliştirilmiştir. Geliştirilen bileşim, polistiren içerisinde dağıtılmış RDX kristallerinden meydana gelmekteydi [8].

2.2. Polimer Bağlı Patlayıcılar (PBP)

Askeri kullanımlar için üretim, taşıma ve depolama sırasında dış uyaranlara karşı patlama riski düşük, görece duyarsız yüksek patlayıcı bileşimi arayışı günümüzün en önemli hedeflerinden biridir. Polimer bağlı patlayıcılar bu amaca uygun olarak son yıllarda üzerinde en çok çalışılan patlayıcılardır ve tipik olarak enerjik dolgu malzemelerinin polimer matrisle homojen bir şekilde kaplanmasıyla elde edilirler [16,17]. Polimer bağlı patlayıcılar, duyarlılığı azaltılmış, yüksek performanslı ve yüksek termal kararlılığa sahip olup genellikle yüksek oranda ($\geq 80\%$) enerjik dolgu malzemesi (RDX, HMX, CL-20, vb.) içerirler. PBP'lerde enerjik dolgu malzemesi olarak oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin (HMX) ve heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX) gibi ikincil yüksek patlayıcılar kullanılmaktadır.

Enerjik dolgu malzemelerinin polimer matrisle beraber kullanılması, termal ve mekanik uyaranlara karşı patlayıcıyı görece duyarsızlaştırır ve patlayıcının işlenmesini

kolaylaştırır [8]. Duyarlı patlayıcılarla karşılaştırıldığında, duyarsız patlayıcıların ateşlenmesi çok daha zordur. Duyarlı patlayıcılar, sürtünme, darbe, ısı, şok, elektrostatik boşalma ve kaçak akım gibi dış kaynaklardan istem dışı olarak ateşlenebilir. Mühimmatlarda duyarsız patlayıcı formülasyonlarının kullanılması, patlayıcının dış uyaranlara bağlı olarak kazara patlama riskini azaltmaktadır [18].

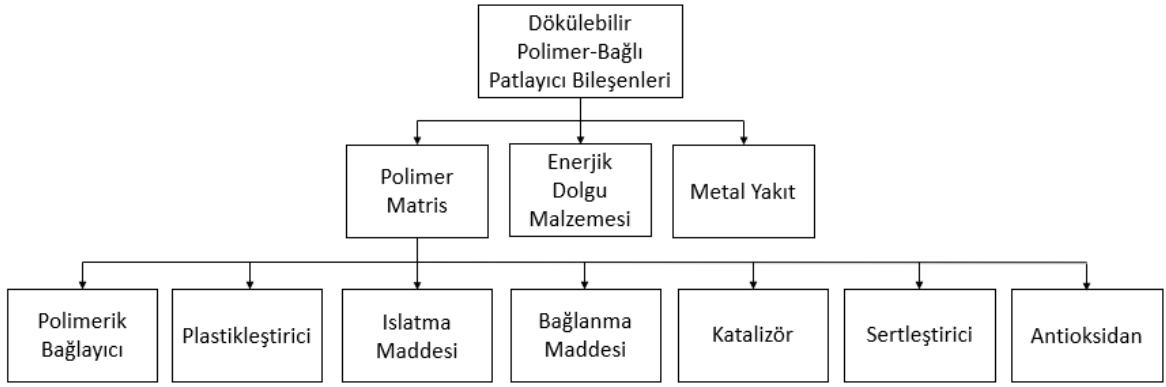
Polimer Bağlı Patlayıcıların Üretim Teknikleri

Üretim tekniklerine göre en yaygın polimer bağlı patlayıcılar, bulamaç ve döküm teknikleriyle üretilirler [17]. Granül halindeki polimer bağlı patlayıcılar, bulamaç yöntemi (ing. slurry method) kullanılarak üretilirler. Bu yöntemde, su ve enerjik dolgu malzemesi, uygun bir reaktörde karıştırılarak bulamaç haline getirilir. Daha sonra organik bir çözücü içinde çözülmüş bağlayıcı polimerden oluşan lak çözeltisi bulamaca eklenerek karıştırılmaya devam edilir. Reaktörden çözücüyü uzaklaştırmak için ısı ve vakum kombinasyonu kullanılır. Çözücü ortamdan uzaklaştıkça patlayıcı kristalleri bağlayıcı ile kaplanır ve topaklaşır. Kaplanan patlayıcı malzeme daha sonra süzülerek kurutulur [19]. Elde edilen granül patlayıcıya pres yardımıyla istenilen nihai şekil verilir.

Döküm yöntemiyle (ing. casting method) polimer bağlı patlayıcıların üretiminde enerjik dolgu malzemesi ve polimer matris bir mikser içerisinde karıştırılır. Polimer matris, patlayıcının mekanik, kararlılık ve duyarsızlık özelliklerini geliştirmek üzere sertleştirici, bağlayıcı, plastikleştirici, katalizör, antioksidan gibi bileşenleri de içermektedir. Karıştırma işlemi bir mekanik karıştırıcı yardımıyla vakum altında yapılır. Üretim sonunda, patlayıcının istenilen kalıba dökümü vakum ve titreşim altında yapılarak içerisinde hava kalmadığından emin olunur. Bu tez kapsamında, döküm tekniğiyle üretilmiş dökülebilir polimer bağlı patlayıcılarla çalışılmıştır.

Dökülebilir Polimer Bağlı Patlayıcılar

Dökülebilir polimer bağlı patlayıcıda yer alan bileşenler Şekil 2.12’de özetlenmiştir. Şekilden polimer matrisin polimerik bağlayıcı, plastikleştirici, katalizör, sertleştirici, ıslatma maddesi, bağlanma maddesi ve antioksidan gibi bileşenleri içerebildiği görülmektedir [20]. Dökülebilir polimer bağlı patlayıcılar, patlayıcı kompozisyonundaki enerjik dolgu malzemesi (HMX, RDX, vb.) ve metal bir yakıtın (Al, Mg, B, vb.) döküm tekniğiyle polimer matrisle kaplanarak duyarsız hale getirilmesiyle hazırlanmaktadır.



Şekil 2.12. Polimer bağlı dökülebilir patlayıcıların bileşenleri

Dökülebilir polimer bağlı patlayıcıda yer alan polimerik bağlayıcı, enerjik dolgu malzeme kristallerinin etrafını sararak çarpma gibi herhangi bir uyarana karşı karşıya kaldığında, patlayıcı kristallerinin birbirine temas etmesini ve sürtünmeden kaynaklı sıcak nokta oluşmasını engellemektedir [11]. Sıcak noktalar, patlayıcıda, kimyasal reaksiyonları tetikleyebilen veya söndürebilen, kendi kendine parlayabilen ya da patlayabilen noktalar. Bağlayıcının kullanımı kristal patlayıcıların işlenebilirliğini kolaylaştırmış ve patlayıcıların hassasiyetini düşürmüştür. Polimer bağlı patlayıcılarda (PBP) en çok kullanılan inert bağlayıcı, hidroksil uçlu polibütadiendir (ing. hydroxyl-terminated polybutadien, HTPB). HTPB, akış özellikleri ve düşük camsı geçiş sıcaklığı (-78°C) gibi birçok olumlu özelliğe sahiptir. Genellikle prepolimer ve elastomerik sistemler, yakıtların ve patlayıcıların mekanik özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu nedenle HTPB, üç boyutlu ağ yapısı oluşturmak için güçlü bir bağlayıcı ön polimerdir.

Polimer matriste yer alan bağlayıcının mekanik özellikleri, patlayıcının duyarsız olması için gerekli kauçuksu özelliği kazandıran, patlayıcının üretim sonu akmazlığını azaltan ve daha yüksek katı yüklemeyi mümkün kılan bir plastikleştiricinin eklenmesiyle değiştirilebilmektedir. Plastikleştiriciler, doğası gereği tek başına işlenmesi zor malzemelerin üretimini kolaylaştırmak için kullanılan düşük molekül ağırlıklı katkı maddeleridir. Çok düşük erime noktasına sahip olmalı ve polimer içinde çözünmelidirler. Polimer matriste plastikleştiricinin eklenmesiyle geliştirilmiş mekanik ve akış özellikleri, artırılmış esneklik, camsı geçiş sıcaklığında düşüş gibi önemli faydalar elde edilmektedir. Aynı zamanda, polimer matriste plastikleştirici kullanımı kürlenmemiş (akabilir haldeki) patlayıcının viskozitesini azaltarak daha yüksek katı malzeme (enerjik dolgu malzemesi ve metal yakıt) oranına sahip patlayıcı üretimini mümkün kılmaktadır [11]. Diisononil

ftalat (DINP), dioktil adipat (DOA), 14iisononyl adipat (DINA) ve izodesil pelorganat (IDP) patlayıcı bileşimlerinde en çok kullanılan plastikleştiricilerden bazılarıdır [21].

Çoğu PBP formülasyonunda, patlayıcıların mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yüksek gerilme dayanımına sahip olması için bağlanma maddeleri kullanılır. Alkanolaminler, alkanolamidler, Dantacol, selüloz türevleri ve amin tuzları polar bağlanma maddeleridir. Polar bağlanma maddeleri, RDX, HMX gibi polar enerjik dolgu malzemeleri ve polibütadien gibi polar olmayan bağlayıcılar için güçlü bir avantaja sahiptir. Bağlayıcı matris polar olmadığı için, bu küçük polar bağlanma molekülleri hali hazırda polar olan katı partiküller üzerinde adsorplanırlar [22]. Bağlanma maddesi, aktif uçları (-OH) sayesinde sertleştirici ile reaksiyona girerek çapraz bağlanma yoğunluğunu da arttırmaktadır. Aynı zamanda, içeriğindeki amid grubu, enerjik dolgu malzemelerindeki nitramin grubu ile etkileşime girerek enerjik dolgu malzemelerinin polimer matrise bağlanmasına katkıda bulunmaktadır. Bu da nihai patlayıcının mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Patlayıcı formülasyonlarında bağlanma maddesi olarak en çok hidantoin (DHE) kullanılmaktadır.

Lesitin gibi ıslatma maddeleri, dökülebilir patlayıcılardaki sıvı bileşenlerin yüzey gerilimini azaltarak, sıvının katı yüzeyine yayılmasını ve katı yüzeyini ıslatmasını sağlar. Bu sayede, bağlayıcı ile enerjik dolgu malzemesi arasındaki etkileşimi artırır. Sıvının katı yüzeyi ıslatamaması bir patlayıcı bileşimin, hassasiyet ve patlayıcılık dahil olmak üzere birçok özelliğini olumsuz etkiler. Yüzeyin ıslanamaması durumunda enerjik dolgu malzemesi (nitramin) ve bağlayıcı arasında oluşan boşluklar, bir darbe veya şok dalgası tarafından adyabatik olarak sıkıştırıldıklarında sıcak noktalar (ing. hot-spot) olarak işlev görür. Mekanik özellikler de ıslanamama ile bozulur, zayıf enerjik dolgu-bağlayıcı yapışması patlayıcı malzemelerin çekme ve basınç dayanımlarını azaltır. İyi mekanik mukavemet ve iyi uzama özellikleri PBP'ler ve yakıtlar için büyük önem taşıdığından ıslanmanın etkisi kritiktir [22].

Patlayıcı formülasyonlarında genellikle sertleştirici olarak diizosiyanatlar ve poliizosiyanatlar kullanılmaktadır. İzosiyanatların -NCO grupları, polimerik bağlayıcıda bulunan -OH grupları ile bir katalizör eşliğinde reaksiyona girerek, patlayıcı içeriğindeki enerjik dolgu malzemelerini kaplayıp patlayıcıyı duyarsız hale getiren ve patlayıcının fiziksel ve mekanik özelliklerini belirleyen bileşenlerden poliüretanı oluşturmaktadır. Kullanılan katalizör miktarı ve türü, birkaç saat süren dökülebilirlik süresi ve birkaç

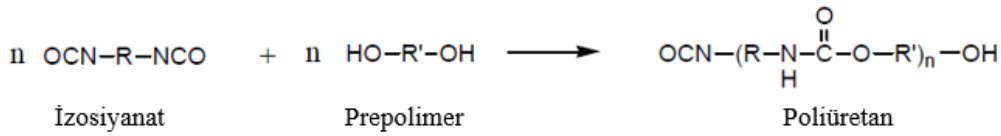
dakikadan 7-10 güne kadar değişebilen kürlenme süresini doğrudan etkilemektedir. Patlayıcı formülasyonlarında en çok trifenil bizmut (TPB), demir asetil asetonat (FeAA) ve dibtil kalay dilaurat (DBTL) organometalik bileşikler katalizör olarak kullanılmaktadır. Patlayıcı formülasyonlarında sertleştirici olarak ise diizosiyanat türü olarak izoforondiizosiyanat (IPDI), toluene-2,4-diizosiyanat (TDI), metilendiizosiyanat (MDI), heksametilendiizosiyanat (HMDI), poliizosiyanat türü olarak ise Desmodur N-100 veya Desmodur N-3200 kullanılmaktadır. İzosiyanatın türü, miktarı ve reaksiyonun sıcaklığı da dökülebilirlik ve kürlenme süresini doğrudan etkilemektedir [23].

Yüksek tahrip etkili patlayıcılarda yer alan yanma özelliğine sahip aktif metaller (Al, B, Mg, Zr, vb.), enerjik dolgu malzemesinin mikrosaniyeler içinde gerçekleşen ilk infilak tepkimesi sonucu açığa çıkan gazlar ile reaksiyona girerek patlayıcının enerji yoğunluğu ve yanma performansını arttırmak için kullanılmaktadır [24,25]. Yüksek yanma ısısı, kolay ulaşılabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle enerjik malzeme kompozisyonlarında genellikle alüminyum tercih edilmektedir. Ülkemizde oldukça fazla miktarda bulunan bor, alüminyum ve magnezyum gibi aktif metallere göre daha yüksek yanma ısısına sahip olması nedeniyle patlayıcı bileşimlerinde potansiyel metal(oid) yakıt olarak görülmektedir.

Patlayıcı bileşimlerinde enerjik dolgu malzemesi olarak çoğunlukla nitraminler kullanılmaktadır. Nitraminler, aktivasyon enerjisi ile başlatıldıklarında kendi başlarına reaksiyona girebilen veya yanabilen siklotetrametilen-tetranitramin, HMX veya siklotrimetilen-trinitramin, RDX gibi bileşiklerdir. Bu bileşiklerin belirli koşullar altında patlama özellikleri bulunmaktadır. Nitraminler, yapı ve özellik bakımından birbirlerine oldukça benzerler. Farklı tanecik boyutlarında retilbilirler. RDX ile karşılaştırıldığında, HMX, daha yüksek yoğunluğa sahip olduğundan birim hacim başına daha fazla enerji açığa çıkarmaktadır [26]. Patlayıcıya en yüksek miktarda enerjik dolgu malzemesi koyabilmek için formülasyondaki katı malzemelerin boyut aralığının dikkatli bir Şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Daha küçük ve daha büyük tanecik boyut aralıklarında hazırlanmış ikili veya l enerjik dolgu malzemesi karşımları kullanılarak daha büyük tanecikler arasındaki boşlukların, küçük boyutlu tanecikler tarafından doldurulmasıyla patlayıcı içerisindeki enerjik dolgu malzemesi yoğunluğu arttırılabilmektedir. Patlayıcı formülasyonundaki katı malzeme kristallerinin morfolojisi üzerine yapılan araştırmalar, köşeli kristallerden ziyade küresel kristaller kullanıldığında akmazlığın azaldığını ve

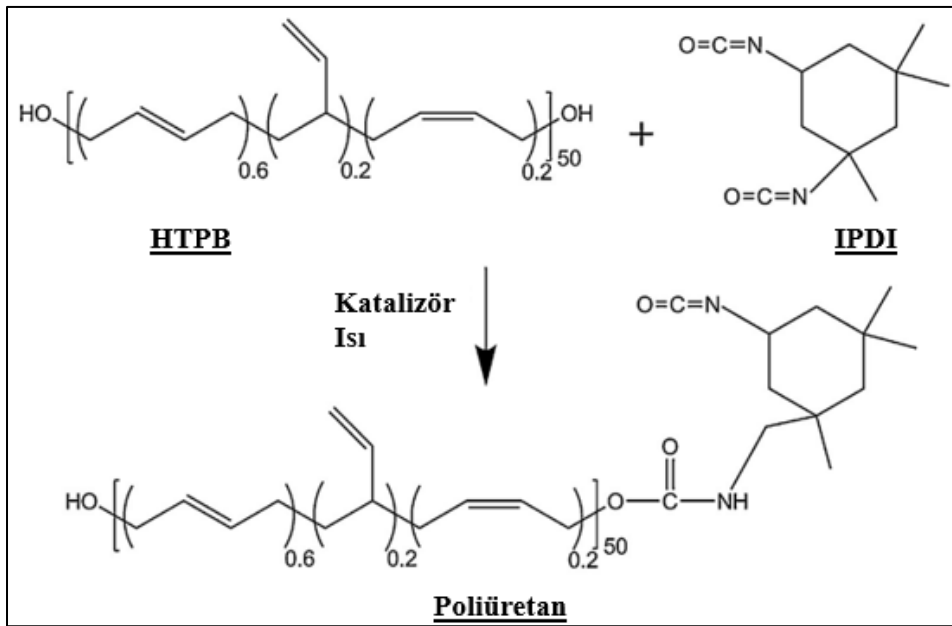
buna bağı olarak patlayıcının işlenebilir kaldığı akmazlık aralığının arttığını göstermiştir [16].

Bir dökülebilir patlayıcı formülasyonunda patlayıcının fiziksel ve mekanik özelliklerini doğrudan etkileyen sertleştiricinin bağlayıcıya ve yine patlayıcının fiziksel özelliklerini doğrudan etkileyen bağlayıcının plastikleştiriciye ağırlıkça oranları en önemli tasarım parametreleridir. Sertleştiricinin bağlayıcıya oranı iki veya çok işlevli izosiyanatlarla polimerik dioller arasındaki Şekil 2.13'te verilen çapraz bağlanma reaksiyon sonucunda oluşan poliüretananın yapısını ve dolayısıyla patlayıcının mekanik ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir.



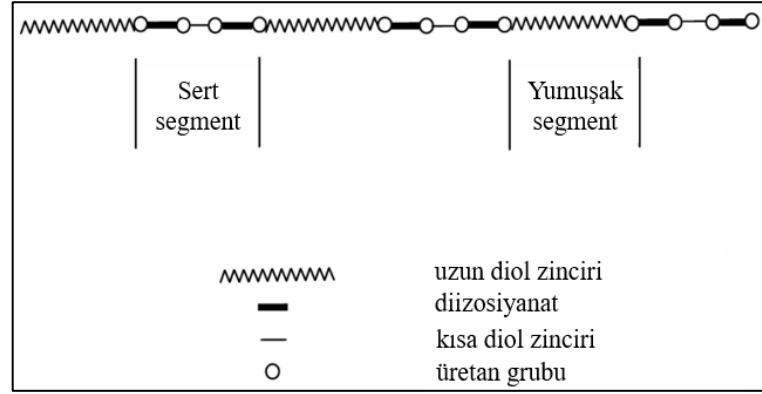
Şekil 2.13. Poliüretan oluşum reaksiyonu

Tez çalışmasında kullanılan sertleştirici (izoforon diizosiyanat, IPDI) ve bağlayıcı (hidroksil sonulu polibütadien, HTPB) arasında çapraz bağlanma ile gerçekleşen poliüretan reaksiyonu Şekil 2.14'te gösterilmiştir.



Şekil 2.14. HTPB ve IPDI reaksiyonu sonucu poliüretan oluşumu [27].

Şekil 2.15'te verilen poliüretan zincirin genel yapısına bakıldığında, poliüretanın alternatif yumuşak ve sert kısımlardan oluşan segmentli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. NCO/OH molar oranı değiştirilerek sert ve yumuşak segmentlerin tipi ve konsantrasyonu değiştirilebilmekte böylece istenilen morfoloji ve fiziko-mekanik özelliklerde poliüretanın eldesi sağlanmaktadır [28].



Şekil 2.15. Poliüretanın zinciri genel yapısı [29]

Literatürde Gogoi ve grubunun yaptığı çalışmanın bulguları, NCO/OH molar oranındaki artışla izosiyanat sonlu poliüretan prepolimerin akma zınlığının, moleküler ağırlığının ve sertleşme süresinin azaldığını ortaya koymaktadır.

Yine bu çalışma, NCO/OH molar oranındaki artışın sentezlenen poliüretanın çekme mukavemetinin arttığını, yüzde uzamayı azalttığını ve camsı geçiş sıcaklığını yine azalttığını göstermiştir [30].

ABD tarafından geliştirilen, ismi PBX (ing. Polymer-Bonded Explosives) ile başlayan, dünyada en çok bilinen ve kullanılan polimer bağlı patlayıcıların listesi Çizelge 2.1'de sunulmuştur. Çizelgede yüksek tahrip etkili patlayıcı olarak yer alan PBXN-113 polimer bağlı patlayıcısı enerjik dolgu malzemesi olarak HMX ve metal yakıt olarak alüminyum içermektedir. Bu tez çalışması kapsamında, PBXN-113 ile aynı özellikte bor katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcıların geliştirilme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.1. Dünyada en çok bilinen ve kullanılan polimer bağlı patlayıcılar, bileşimleri ve kullanım amaçları

Patlayıcının Kısaltılmış Adı	Bileşim (Ağırlıkça %)	Kullanım Amacı
PBXN-109	RDX/Al/Polimer Matris (64/20/16)	Genel maksat
PBXN-110	HMX/ Polimer Matris (88/12)	Çukur imla
PBXN-111	RDX/AP/Al/ Polimer Matris (20/43/25/12)	Su altı patlayıcı
PBXN-113	HMX/Al/Polimer Matris (45/35/20)	Yüksek tahrip etkili patlayıcı

2.2.1. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcılar

Yüksek tahrip etkili patlayıcılar, yüksek oranda metal yakıt içeren polimer bağlı patlayıcılardır. Isı ve basınç etkileri üretmek üzere tasarlanmışlardır ve hacimsel silahlar sınıfında yer alırlar. Genel maksat bombalarında, antitank mühimmatlarında, piyade tüfeği kartuşlarında ve el bombalarında kullanılabilirlerdir.

Yüksek tahrip etkili silahları geliştirmeyi başaran ilk ülke Rusya olmuştur. RPO-A Schmel roketi, magnezyum (Mg) ve izopropil nitrattan (IPN) oluşan kendi kendine alev alan bir karışım içeren ilk yüksek tahrip etkili silahtır ve piyade alev püskürtücüsü olarak 1984'te başarıyla test edilmiştir. Bu basit yüksek tahrip etkili patlayıcı, Afganistan mağaraları ve tünel sistemlerinde yüksek yıkıcı basınç dalgası meydana getirerek bölgenin yeraltı labirentlerinde büyük hasarlara neden olmuştur [31,32].

Yüksek tahrip etkili patlayıcılar, kendi bünyelerinde içeriğindeki hidrojen, karbon ve metal/metaloitlerin (Mg, Al, B vb. gibi) oksidasyonu için yeterli oksijene sahip olmamaları nedeniyle, içeriğindeki metal yakıtı yakabilmek için havadaki oksijene ihtiyaç duyarlar. İçeriğindeki metal yakıtın yanması sonucu yüksek sıcaklık ve basınç meydana getirirler. Metal yakıtın yanması, patlama sonrası meydana gelen alev topunun hacmini ve sönmelenme süresini arttırmaktadır. Konvansiyonel patlayıcılardan daha uzun süreli alev topu ve patlama dalgası meydana getirdikleri için öne çıkmaktadırlar. Geleneksel patlayıcıların şok dalgaları lokalizedir ve patlama merkezinden uzaklaştıkça önemli ölçüde azalmaktadır. Bu nedenle, konvansiyonel patlayıcıların, sığınaklarda ve/veya mağaralarda, güçlendirilmiş hedefler üzerinde oldukça sınırlı etkileri vardır.

Yüksek tahrip patlayıcıların infilakı sonucu açığa çıkan patlama dalgası, tünel, mağara ve karargâh gibi kapalı alanlarda duvarlardan yansiyarak yoğunlaşır. Bu sayede, oluşan alev topunun ve yüksek sıcaklıktaki ısı akışının onlarca milisaniye boyunca korunması sağlanır. İçeriğinde bulunan metal yakıtların yanması sonrası, kapalı bir alanda basınç ve sıcaklıkta keskin bir artışa neden olur. Açığa çıkan sürekli yarı statik basınç (ing. Quasi-static pressure, QSP), sığınak ve mağaraların yıkılmasında önemli bir rol oynar. Bu nedenle, kapalı alanlarda yüksek tahrip etkili patlayıcılar, konvansiyonel patlayıcılara göre daha etkindir. Yakıt açısından zengin olmaları nedeniyle, standart patlayıcılara göre daha uzun süre enerji salımı gerçekleştirirler [33].

2.2.2. Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Patlama ve Çalışma Mekanizması

Yüksek tahrip etkili patlayıcılar, konvansiyonel patlayıcılardan farklı olarak daha yüksek sıcaklık, basınç ve daha uzun süreli darbe etkisi oluştururlar. Bu tür patlayıcıların patlamasına üç yanma aşaması eşlik etmektedir (Şekil 2.16):

1. İnfilak sonrası meydana gelen şok dalgasında birkaç mikrosaniye süren enerjik dolgu malzemelerinin anaerobik redoks reaksiyonları yer almaktadır. Şok dalgası, mühimmatın çeperlerini parçalayarak patlayıcı içerisindeki metal yakıtları bulut halinde havaya dağıtır. Metal yakıtın yanması daha uzun zaman aldığından, bu aşamada metal yakıtın yalnızca çok az bir kısmı yanma reaksiyonuna girer. Yanma reaksiyonunda ortamdaki oksijen yerine bileşenlerde bulunan elementel oksijen kullanılır [31,34].
2. Bu aşama, oksijensiz yanma aşamasıdır. Patlama dalgasında yakılamayacak kadar büyük olan yakıt parçacıkları ile patlama ürünleri (örn. NO_x, CO, CO₂, H₂O) reaksiyona girerek ortam sıcaklığı artar. Patlamadan sonraki yanma reaksiyonları, patlama dalgası özelliklerini, yani binaların, sığınakların vb. duvarlarını yıkmaya kabiliyetini etkilemektedir [34].
3. Son olarak, onlarca milisaniye süren aerobik (havanın oksijen ile) yanma aşamasında, patlamanın oluşturduğu şok dalgası ve buna eşlik eden türbülansın birbirine karışması sonucu yakıt açısından zengin ürünlerin havadaki oksijen ile reaksiyonuyla termobarik etki ortaya çıkmaktadır. Son yakma işleminin ana etkisi, gazların sıcaklığını ve basıncını yükselten ve şok dalgasını güçlendiren ısıdır [31,34].



Şekil 2.16. Yüksek tahrip etkili patlayıcıların çalışma mekanizması

2.3. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Karakterizasyonu

Tasarlanan bir dökülebilir yüksek tahrip etkili patlayıcının istenilen fiziksel, mekanik, küçük ölçekli hassasiyet, ısı ve performans özelliklerinde olup olmadığı karakterizasyon çalışmalarıyla belirlenir. Tez çalışmasında kullanılan ve bağlayıcı olarak HTPB, sertleştirici olarak IPDI içeren dökülebilir yüksek tahrip etkili patlayıcıların karakterizasyonu 4 kısımda incelenmiştir.

- Fiziksel ve Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu
 - Viskozite (Akmazlık)
 - Nemlilik
 - Gerçek yoğunluk
 - Sertlik
 - Gerinim ve gerilim
- Küçük Ölçekli Hassasiyet Karakterizasyonu
 - Sürtünme hassasiyeti
- Isıl Özelliklerin Karakterizasyonu
 - Isı kapasitesi
 - Isıl iletkenlik katsayısı
 - Isıl genleşme katsayısı
 - Vakum ısı kararlılık

- Camsı geçiş sıcaklığı
- Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı
- Performans Özelliklerinin Karakterizasyonu
 - Kalorifik enerji
 - İnfilak hızı
 - İnfilak basıncı
 - Darbe

Tez çalışmasında tasarlanan ve üretilen dökülebilir yüksek tahrip etkili patlayıcıların karakterizasyonunda STANAG 4170 standardı esas alınmıştır. Bu standart, askeri patlayıcıların kalifikasyonuna ilişkin NATO üyesi ülkelerde sıkça kullanılan önemli bir standarttır.

2.3.1. Fiziksel ve Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu

Viskozite (Akmazlık)

Üretim sonunda dökülebilir bir polimer bağlı patlayıcının işlenebilmesi için üretim sonu viskozitesinin yeterince düşük ve dökülebilirlik süresinin yeterince uzun olması gerekmektedir. Dökülebilir polimer bağlı patlayıcıların üretim sonu viskozitesini etkileyen parametreler:

- Patlayıcı içindeki katı malzemelerin oranları (Ağırlıkça %),
- Katı malzemelerin (metal yakıt ve enerjik dolgu malzemesinin) yüzey morfolojisi,
- Katı malzemelerin (metal yakıt ve enerjik dolgu malzemesinin) tane boyu dağılımları,
- Patlayıcının üretim sıcaklığı,
- Üretim sırasında uygulanan vakum değeri,
- Patlayıcı üretimi esnasındaki karıştırma hızı ve süresi,
- Patlayıcıda yer alan sertleştirici ve bağlayıcıdaki molce -NCO/-OH oranı ve
- Patlayıcıda yer alan bağlayıcı ve plastikleştiricinin ağırlıkça oranıdır.

Nemlilik

HTPB/IPDI bazlı bir poliüretan sistemine sahip dökülebilir polimer bağlı patlayıcı karışımının nem değerinin (ing. moisture) %0,05'ten düşük olması gerekmektedir [35]. Patlayıcı karışımında nem bulunması durumunda sertleştirici olarak kullanılan IPDI'nin -NCO grupları, bağlayıcı olarak kullanılan HTPB'nin -OH grupları yerine öncelikle

karışımındaki su moleküllerinin -OH grupları ile reaksiyona girecektir. Bunun bir sonucu olarak, polimer bağlı patlayıcı karışımında bağlayıcının -OH gruplarıyla reaksiyona girerek poliüretan reaksiyonunun tamamlanması için gerekli olan -NCO grup miktarı azalacaktır. Sonuç olarak, patlayıcıların çapraz bağlanma yoğunluğu azalacağından patlayıcının kürlenmemesi (sertleşmemesi) ve istenilen mekanik özelliklerde patlayıcı elde edilememesi gibi problemlerle karşı karşıya kalılabilmektedir. Patlayıcı üretimi esnasında karışıma IPDI eklenmeden önce dökülebilir polimer bağlı patlayıcı karışımının nemlilik değeri patlayıcı karışımından örnek alınarak Karl Fischer yöntemiyle ölçülmektedir.

Gerçek Yoğunluk

Birim hacimdeki patlayıcı ağırlığına patlayıcının gerçek yoğunluğu denmektedir. Patlayıcıların fiziksel özelliklerinden biri olan gerçek yoğunluk, üretilen polimer bağlı patlayıcı sertleştirildikten sonra patlayıcıdan numune alınarak ölçülmektedir. Gerçek yoğunluk, performansı yüksek bir patlayıcı geliştirmede önemli bir rol oynamaktadır. Kamlet ve Jacobs, bir patlayıcının infilak hızının ve infilak basıncının patlayıcının gerçek yoğunluğu ile doğrudan ilişkili olduğunu Kamlet-Jacobs denklemleriyle açıklamışlardır (Eşitlik 2.1, Eşitlik 2.2, Eşitlik 2.3) [36]. Bu sayede, patlayıcının yoğunluğu arttıkça, infilak hızının ve infilak basıncının da artacağı bilinmektedir.

$$D[mm.\mu s^{-1}] = 1,01.\Phi^{0,5}(1 + 1,30.\rho_0) \quad \text{Eşitlik 2.1}$$

$$P_{C-J}[kbar] = 15,88.\rho_0^2.\Phi \quad \text{Eşitlik 2.2}$$

$$\Phi = N(M)^{0,5}(Q)^{0,5} \quad \text{Eşitlik 2.3}$$

D, infilak hızı (mm/μs); P_{C-J}, infilak basıncı (kbar); ρ₀, patlayıcının gerçek yoğunluğu (g/cm³); N, bir gram patlayıcı başına salınan gazın mol sayısı; M, gazın ortalama moleküler ağırlığı (g/mol); Q, patlama ısı (cal/g).

Sertlik

Dökülebilir polimer bağlı patlayıcılarda bağlayıcı (HTPB) ile sertleştirici (IPDI) arasındaki poliüretan reaksiyonu sonucu çapraz bağlanma yoğunluğu artacağından patlayıcı, katalizör ve sıcaklık etkisiyle sertleşir. Bir patlayıcının, kürlenme (sertleşme) trendinin takibi için yapılan en yaygın karakterizasyon testi ise Shore "A" sertlik testidir [26].

Gerinim ve Gerilim

Bir silah sisteminin depolama, taşıma ve kullanımını sırasında emniyetinin sağlanabilmesi için içerisindeki polimer bağlı patlayıcının belirli bir yüke dayanması ve belirli koşullardaki dayanıklılık gereksinimlerini karşılaması gerekmektedir. Bir dökülebilir polimer bağlı patlayıcıda %1'den çok daha az boşluk bulunması nedeniyle sıkıştırma gerilimi düşüktür [26]. Bu nedenle, patlayıcı, üzerine uygulanan kuvvetlerden zarar görebilmektedir. Dökülebilir polimer bağlı patlayıcılar, doğrusal olmayan viskoelastik davranış gösteren bir viskoelastik malzemedir. Patlayıcının gerinim ve gerilim değerlerinin ölçüldüğü tek eksenli çekme testi, sabit bir gerinim hızında yapılan en yaygın mekanik karakterizasyon testidir.

2.3.2. Küçük Ölçekli Hassasiyet Karakterizasyonu

Sürtünme Hassasiyeti

Patlayıcıların darbe, sürtünme, mermi veya parça çarpması gibi farklı mekanik uyarılara maruz kalmasıyla tetiklenme mekanizması oldukça karmaşıktır. Tetiklenme mekanizmasını mekanik uyarılarla açıklayan en geçerli teori, “sıcak nokta” (ing. Hot Spot) teorisidir [37]. Dinamik bir uyarana maruz kalan patlayıcılarda yerel gerilim ve gerinim meydana gelmektedir. Meydana gelen gerilim ve gerinimler, patlayıcılarda bölgesel ısınmalara yol açmaktadır. Sıcak noktalar, bir patlayıcının tetiklenmesinin en olası nedenidir [37].

Patlayıcılar, yaşam döngüleri boyunca kendi partikülleri arasındaki veya patlayıcı partikülleri ile çeşitli çalışma yüzeyleri arasındaki sürtünmeye maruz kalırlar. Sürtünme, uygun koşullar altında patlayıcının tetiklenmesine yol açabilir.

Avrupa'da patlayıcıların sürtünme hassasiyetinin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem BAM sürtünme testidir [37]. Bu özel hassasiyet, patlayıcı kristallerinin sertliğine, ısı iletkenliklerine, sürtünen yüzeylerinin şekline, boyutuna ve malzemenin bozunmadan önce eriyip erimediğine bağlıdır. Patlayıcının sertliği, sürtünme için en önemli fiziksel özellik olarak görünmektedir [38].

2.3.3. Isıl Özelliklerin Karakterizasyonu

Patlayıcıların ısıl özellikleri patlayıcı içerisinde yer alan bileşenlere (bağlayıcı, katılar (enerjik dolgu malzemesi ve/veya metal yakıt) ve diğer kimyasal bileşenler) ve

miktarlarına bağlıdır. Bu nedenle katı yüklemeye ya da bağlayıcıda bir değişiklik yapılmadığı sürece patlayıcının ısı özellikleri değişmez [39]. Mühimmatların çalışma sıcaklığı genelde -40°C - $+60^{\circ}\text{C}$ aralığındadır. Bu nedenle, patlayıcının camsı geçiş sıcaklığı ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı gibi ısı özelliklerinin, mühimmatın bu koşullar altında kullanılıp kullanılmayacağı hakkında bilgi sahibi olabilmek için tayin edilmesi gerekmektedir. Patlayıcının ısı kapasitesi ve ısı iletkenlik katsayısı gibi ısı özellikleri ise patlayıcının termal duyarsızlığı hakkında bilgi vermektedir. Patlayıcının, ısı genleşme katsayısı, patlayıcı içindeki taneciklerin termal gerilmeleri ile doğru orantılıdır, dolayısıyla bu parametredeki belirsizlik yapısal güvenlik faktörlerini etkilemektedir. Patlayıcının diğer bir ısı özelliği ise vakum ısı kararlılığıdır ve patlayıcının vakum altında ısıtılması sonucu açığa çıkan gaz miktarının tayini ile patlayıcı içeriğindeki malzemelerin birbiri ile uyumluluğu test edilmektedir [39].

Isı Kapasitesi

Mühimmatların duyarsızlığının belirlenmesi mühimmat tasarımında hayati önem taşımaktadır. Bir mühimmat sisteminin tehdide, dış uyaranlara veya bir kazaya karşı tepkisinin bilinmesi, mühimmat sisteminin depolanmasını, taşınmasını ve nakliyesini kolaylaştırmanın yanı sıra herhangi bir görevde personeli ve/veya fırlatma platformunu koruma imkanı sağlar [40].

Termal etkiler, duyarsız mühimmat tasarımında birincil dış uyarıcı veya tehdittir. Isıtılmış bir ortamda, ekzotermik termal ayrışma nedeniyle enerjik malzemenin ısı üretimi, ısının çevreye yayılmasından daha fazla olabilir. Bu nedenle, özellikle mühimmat veya füzeler gibi kapalı bir hacimde bulunan enerjik malzemeler, hızlı basınç artışı ve/veya alev alma gibi şiddetli tepkilere yol açabilir. Bir mühimmat içerisindeki enerjik malzemenin kendi kendine tutuşmasına yol açan termal etkiler, hızlı ısıtma ve yavaş ısıtma olmak üzere iki alt grupta ele alınabilir. Hızlı ısıtma testi (ing. fast cook-off), bir depolama bölmesinde meydana gelebilecek kazara yangın durumunu simüle etmektedir. Yavaş ısınma testi (ing. slow cook-off) ise depolama tesisinin bitişik bölmelerinde kazara meydana gelebilecek bir yangın durumunu simüle etmektedir. Bir mühimmat deposunda kazara çıkan yangını kontrol altına almak günler sürebilir. Yangının çıktığı deponun bitişik bölmeleri uzun süre ısınarak mühimmat veya füze sistemlerini yavaşça ısıtabilir [40].

Mühimmat ve füzelerdeki enerjik malzemelerin mühimmat/ içerisinde hapsedilmesi nedeniyle, ısınma nedeniyle ayrışma, enerjik malzemelerin kendi kendine tutuşma sıcaklığından çok daha düşük sıcaklıklarda gözlenir.

Bir gram patlayıcının sıcaklığını bir derece arttırmak için gerekli ısı miktarına sistemin ısı kapasitesi denmektedir. Mühimmat sistemi içerisinde bulunan patlayıcının ısı kapasitesi ne kadar yüksekse enerjik malzeme, sıcaklığının artması için daha fazla ısı enerjisine ihtiyaç duyacaktır. Isı kapasitesi yüksek olan patlayıcı, yukarıda örneklendirilen durumlarda daha güvenli bir seçenek olacaktır.

Vakum Isıl Kararlılık

Patlayıcı içerisindeki bileşenlerin birbirleri arasındaki uyumsuzluğu, patlayıcının daha hızlı yaşlanmasına ve ayrışma reaksiyonlarına neden olmaktadır. Bu reaksiyonlar, güçlü ekzotermik reaksiyonlardır ve bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ısının, çevreye yayılan ısıdan daha büyük olması durumunda patlayıcının sıcaklığı kendiliğinden tutuşma sıcaklığına kadar artabilmektedir. Sonuç olarak, bir patlayıcı güvenli bir şekilde üretilmeden, depolanmadan ve mühimmat sistemlerinde kullanılmadan önce, patlayıcının kararlılığı ve uyumluluğu kapsamlı bir şekilde araştırılmalıdır. Vakum ısı kararlılık analizi, polimer bağlı patlayıcıların ve roket yakıtlarının termal stabilitesini ve içerik uyumluluğunu belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [41]. Askeri standartlarda belirtildiği üzere patlayıcıların vakum ısı kararlılık analizinde açığa çıkardıkları gaz miktarının en fazla 0,5 cm³/g olması gerekmektedir [35,42].

Isıl İletkenlik Katsayısı

Bir malzemenin termal iletkenliği, ısıyı iletme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Bir malzemenin termal iletkenlik katsayısı ne kadar büyükse malzemenin ısıyı iletme kabiliyeti de bir o kadar yüksektir. Mühimmatların depolanması, taşınması ve kullanımı sırasında içerisindeki polimer bağlı patlayıcılar çeşitli termal ve fiziksel ortamlara maruz kalmaktadır [43]. Mühimmatların bulunduğu ortamın sıcaklığı hızlı bir şekilde düşerse veya artarsa, ısı, polimer bağlı patlayıcı içerisinde enerjik dolgu malzemelerinin ve polimer bağlayıcının düşük termal iletkenlik özelliği nedeniyle hızlı bir şekilde aktarılamaz, bu da patlayıcı içerisinde homojen olmayan sıcaklık dağılımına neden olur. Homojen olmayan sıcaklık dağılımı polimer bağlı patlayıcıda şiddetli bir ısıl gerilmeye sebebiyet verir. Oluşan şiddetli ısıl gerilme, düşük mukavemete ve tokluğa sahip polimer

bağlı patlayıcıların çatlamasına, hasar görmesine ve mühimmat sisteminin güvenilirliğinin düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, polimer bağlı patlayıcıların termal iletkenliğinin artırılması, ısıl gerilmenin azalması ve polimer bağlı patlayıcıların ısıl ortama uyum sağlama yeteneğinin artmasını sağlar [44]. Genel olarak polimer kompozitlerin ısıl iletkenliğini arttırmanın en basit ve en yaygın yöntemi, polimer matris içerisine yüksek ısı iletkenliğine sahip dolgu maddeleri (HMX ve/veya metal yakıt gibi) eklemektir.

Isıl Genleşme Katsayısı

Polimer bağlı patlayıcılarda ısıl genleşme katsayısı, patlayıcının sıcaklık değişimiyle boyutsal değişimini ifade etmektedir. Bu tür patlayıcılarda yer alan enerjik dolgu malzemesi ve metal yakıt, polimer matris içerisinde dağılmış ve polimer matrisle kaplanmış halde bulunmaktadır. Bağlayıcı ve enerjik dolgu malzemesinin farklı termal genleşme katsayılarına sahip olması nedeniyle, polimer bağlı patlayıcılar termal strese maruz kaldıkça enerjik dolgu malzemeleri ayrışma (ing. debonding) eğiliminde olurlar. Enerjik dolgu malzemelerinin polimer matris içerisindeki bağlayıcıdan ayrılmasına ayrışma denmektedir. Patlayıcının ısıl genleşme katsayısının yüksek olması, sıcaklık değişimiyle patlayıcının boyutlarındaki değişimin daha fazla olacağı, patlayıcıda ayrışma oluşması sebebiyle boşlukların ve çatlakların oluşacağı ve sonuç olarak patlayıcının mekanik özelliklerinin zayıflayacağı anlamına gelmektedir. Aynı zamanda, ayrışma oluşumu nedeniyle patlayıcı içerisinde bulunan enerjik dolgu malzemelerinin bağlayıcı ile tam kaplanamaması, patlayıcının duyarsızlık özelliklerinin zayıflamasına da yol açmaktadır.

Camsı Geçiş Sıcaklığı

Bir patlayıcının sürtünme, darbe, ısı, şok, elektrostatik boşalma ve kaçak akım gibi dış kaynaklar dolayısıyla istem dışı ateşlenmemesi (hassasiyetinin düşük olabilmesi) için, patlayıcı bir şok nedeniyle üzerine gelen enerjiyi dağıtabilmeli, sönmümlendirebilmeli ve mekanik bütünlüğünü koruyabilmelidir. Çoğu polimer bağlı patlayıcılar, üzerlerine gelen şok enerjisini hareket kabiliyetine sahip elastomerik yapıları sayesinde kolayca dağıtabilmektedirler. Bununla birlikte, polimer bağlı patlayıcılar, camsı geçiş sıcaklığında hareket kabiliyetinin mevcut olmadığı camsı duruma geçer ve üzerine gelen şok enerjisini dağıtma olasılığını kaybeder [45]. Bu durum, patlayıcının duyarsızlık

özelliğini kaybettiğini ve camsı geçiş sıcaklığında kullanılamayacağını göstermektedir [46].

Camsı duruma geçiş, sıcaklık değişimiyle amorf bir polimer fazının enerji elastik durumundan entropi elastik durumuna geçişidir. Polimer bağlı dökülebilir patlayıcıya deformasyon uygulandığında, malzemenin depolama modülü, viskoelastik patlayıcının depolanmış olan elastik enerjisini ifade eder. Uygulanan deformasyon, patlayıcıda kayıp modülü ile ifade edilen bir enerji kaybına neden olur. Kayıp modülün (ing. loss modulus) depolama modülüne (ing. storage modulus) oranı, gerilim ve gerinim arasındaki faz farkını ortaya koyan kayıp faktörü (ing. loss factor) ($\tan(\delta)$) olarak bilinir. Kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimini veren grafikler camsı geçiş sıcaklığının tayini için kullanılmaktadır. Camsı geçiş alanında eğrinin altında kalan alan büyür ve eğrinin pik yaptığı sıcaklık camsı geçiş sıcaklığını (T_g) verir [47].

Patlayıcı numunesine uygulanan deformasyon enerjisinin bir kısmı yapının moleküler düzenlemesi için kullanılırken, diğer kısmı ısı ve sürtünme nedeniyle kaybolur. Bu nedenle, ham $\tan(\delta)$ eğrileri, deformasyonda ısı ve sürtünmeden kaynaklı kaybedilen enerjiyi de içermektedir. Taban çizgisi düzeltme faktörü (ing. baseline correction factor) kullanılarak ısı ve sürtünmeden kaynaklı kaybedilen enerjinin etkisi azaltılır ve böylece $\tan(\delta)$ eğrileri daha doğru bir şekilde yorumlanabilir. Taban çizgisi düzeltilmiş (ing. baseline corrected) $\tan(\delta)$ eğrileri, $\tan(\delta)$ başlangıç ve bitiş değerleri arasındaki fark kullanılarak oluşturulan taban çizgisinin ham eğriden çıkarılmasıyla elde edilmektedir.

Eşitlik 2.4'te verilen formülasyon kullanılarak her bir sıcaklık için hesaplanan kümülatif bölme değişkeni (β), Eşitlik 2.5'te verilen taban çizgisinin (TÇ) hesaplanması için kullanılmaktadır.

$$\beta(T) = \frac{\int_{T_{ilk}}^T \tan\delta(T)dT}{\int_{T_{ilk}}^{T_{son}} \tan\delta(T)dT} \quad \text{Eşitlik 2.4}$$

$$TÇ = (1 - \beta(T)) \times \tan\delta(T_{ilk}) + \beta(T) \times \tan\delta(T_{son}) \quad \text{Eşitlik 2.5}$$

Polimer bağlı patlayıcıların termal geçiş davranışı incelenirken yumuşak ve sert segmentlerden oluşan HTPB-IPDI bazlı poliüretan sistemlerde 2 adet camsı geçiş sıcaklığı (T_g) piki görülmektedir. Görece düşük sıcaklıkta gözlenen T_g yumuşak

segmente, yüksek sıcaklıktaki Tg ise sert segmente aittir. Her iki camsı geçiş sıcaklığı da malzemenin özelliklerini ve yük altındaki davranışını değerlendirmek için eşit derecede önemlidir.

Ana pik olarak da adlandırılan ilk pik, HTPB ana zincir elemanlarının, yani yumuşak segment birimlerinin, ana zincir moleküler hareketin durduğu veya başladığı cam geçişi ifade eder. İlk pikin karşılık geldiği sıcaklığa kısıtsız alan (ing. unrestricted) camsı geçiş sıcaklığı [Tg (kısıtsız)] denmektedir.

İkinci pik, dolgu maddelerinin varlığından ve bağlayıcı-dolgu maddesi etkileşiminden kaynaklanan kısa sert segment birimleri (üretan grupları) ve/veya hareket kabiliyeti kısıtlı yumuşak segment bölgeleri aralığındaki hareketleri kapsamaktadır. Kısıtlamayı vurgulamak için, ikinci pikin karşılık geldiği sıcaklığa kısıtlı alan (ing. restricted) camsı geçiş sıcaklığı [Tg (kısıtlı)] denmektedir [47].

Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı

Askeri patlayıcılar, kararsız malzemelerdir ve her zaman $-273,15^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde ayrışır. Ayrışma hızı, oda sıcaklığında farkedilmezken, sıcaklık arttıkça katlanarak artmaktadır. Ayrışma ürünleri, gaz ve enerji olarak çevreye yayılır. Sıcaklık arttıkça, ayrışma sonucu çevreye yayılabilecek ısı enerjisinden daha fazla ısı enerjisinin açığa çıktığı bir noktaya ulaşılır. Patlayıcı bu noktadan itibaren kendi kendine ısımaya başlar. Kendi kendine ısınmanın ve ardından tutuşmanın meydana geldiği en düşük sıcaklık, kendiliğinden tutuşma sıcaklığıdır. Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı, patlayıcının içerisinde bulunan enerjik dolgu malzemelerinin tane boyuna bağlıdır. Tane boyu küçüldükçe kendiliğinden tutuşma sıcaklığı azalır ve bu da istenmeyen bir özelliktir. Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı, çeşitli patlayıcıları karşılaştırırken oldukça kritik bir özelliktir [48].

2.3.4. Performans Özelliklerinin Karakterizasyonu

Kalorifik Enerji

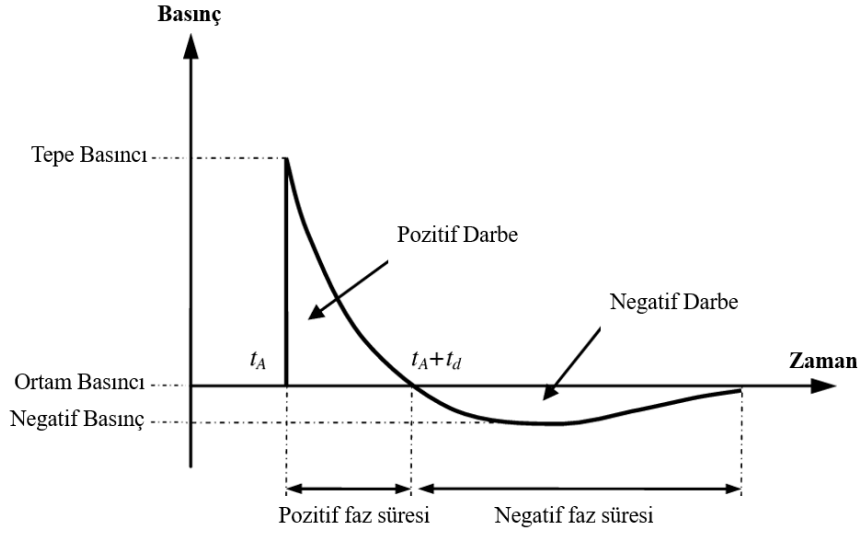
Bir gram patlayıcının açığa çıkardığı ısı enerjisine, patlayıcının kalorifik değeri denmektedir. Patlayıcıların kalorifik değerleri arttıkça ısıl performansları da artacaktır. Patlayıcının kalorifik değeri, içerisinde bulunan bileşenlerin (enerjik dolgu malzemelerinin, metal yakıt, vb.) kalorifik değerlerine bağlıdır.

İnfilak Hızı

İnfilak, enerjik bir malzeme boyunca ses hızından daha yüksek hızlarda oluşan bir şok dalgasının (patlama dalgası) etkisi altında kimyasal bir reaksiyonun yayılmasıdır [36]. Bir infilak, sürekli hızlanan bir yanmadan veya bir şoktan kaynaklanabilir. İnfilak hızı (ing. velocity of detonation, VOD) ise, patlamanın başladığı noktada oluşan patlama dalgasının patlayıcı boyunca ilerleme hızına denmektedir. Bir patlayıcının infilak hızı yalnızca şok dalgasının hızına bağlıdır. Patlayıcı performansı ise her zaman infilak hızı ile doğrudan ilişkilidir. Eşitlik 2.1, 2.2 ve 2.3'te tanımlandığı üzere patlayıcıların infilak hızı, enerjik formülasyonun yoğunluğuyla doğru orantılıdır [36].

Şok Basıncı ve Darbe

Patlayıcıların patlaması sonucu açığa çıkan şok dalgasının yarattığı basınca şok basıncı (ing. shock pressure) denmektedir. Patlamadan hemen sonra şok basıncında çok keskin bir artış görülür ardından basınç zamanla hızlı bir şekilde azalır ve sifira yaklaşır. Şok basıncı, patlayıcıların tahrip gücünü ifade etmektedir. Patlama sonucu açığa çıkan şok basıncının zamana bağlı değişimi Şekil 2.17'de verilmiştir. Şekilden başlangıçta ortam basıncına eşit olan şok basıncının ani olarak tepe basıncına (P_t) ulaştığı gözlenmektedir. Basıncın tepe değerine ulaşması için geçen süre çok küçük olduğundan sifira eşit alınabilmektedir. Tepe basıncının değeri (P_t) ve şok dalgasının yayılma hızı, patlama merkezinden uzaklaştıkça azalır. Tepe değerinden sonra basınç, ortam basıncına ulaşana kadar üstel bir oranla azalır. Basınç-zaman diyagramında görüldüğü üzere pozitif fazından sonra şok basıncı, ortam basıncından da düşük hale gelir (negatif faz) ve sonunda ortam basıncına geri döner. Negatif faz, pozitif fazdan daha uzundur. Patlamaya maruz kalan bir yapının aldığı hasarın pozitif faza bağlı olduğu doğrulandığından, patlama dalgasının negatif fazı genellikle yapısal tasarım amaçları için dikkate alınmaz [49].



Şekil 2.17. İdeal şok dalgasının basınç-zaman değişimi [49,50]

Tepe basıncının yanı sıra, tasarım amaçları için şok dalgasının daha da önemli bir parametresi darbedir. Darbe (ing. impulse), patlama nedeniyle bir yapıya birim alan başına uygulanan toplam kuvvetle ilgilidir. Darbe, patlama dalgası basınç-zaman değişiminin ilgili fazına göre pozitif darbe ve negatif darbe olarak ikiye ayrılır. Eşitlik 2.6, pozitif darbeyi ifade etmektedir [49].

$$\text{Pozitif Darbe} = \int_{t_A}^{t_A+t_d} P_t(t) dt \quad \text{Eşitlik 2.6}$$

Yüksek tahrip etkili patlayıcı içeriğindeki metal yakıt, patlayıcının kalorifik enerjisini, yarattığı darbeyi, kullanılan metal tozuyla patlayıcı yoğunluğun değişimiyle patlayıcının infilak hızını ve alev topu özelliklerini etkilemektedir. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarına kapalı odada patlatma testi yapılarak darbe ve en yüksek basınç değerleri ölçülmüştür.

2.4. Polimer Bağlı Patlayıcılarda Bor ve Türevlerinin Metal Yakıt Olarak Kullanımı

Yüksek tahrip etkili patlayıcılarda metal yakıt olarak genellikle alüminyum kullanılmaktadır. Ülkemizde dünya rezervlerinin oldukça büyük bir kısmının bulunduğu bor elementi, alüminyum da dahil olmak üzere çoğu metalden daha yüksek gravimetrik ve hacimsel yanma ısısına sahiptir. Bu nedenle amorf bor, patlayıcı bileşimlerinde potansiyel metal yakıt adayı olarak görülmüştür.

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında Harris'in yaptığı çalışma, amorf bor içeren HMX bazlı polimer bağlı patlayıcıların, alüminyum içeren HMX bazlı patlayıcı polimer bağlı patlayıcı bileşimlerine kıyasla birim kütle başına daha yüksek patlama ısılarına sahip olduğunu göstermiştir [51].

Patlayıcı formülasyonunda bor ve alüminyum karışımlarının birlikte kullanımının (RDX/Al/B/HTPB, 45/10/20/25) incelendiği başka bir çalışmada, kapalı odada yarı statik basınç ölçümleri gerçekleştirilmiş ve test sonucunda, alüminyum ve bor karışımı içeren patlayıcı bileşiminin, yalnızca alüminyum içerene kıyasla 1,3 kat daha iyi basınç performansı gösterdiği raporlanmıştır [52].

Li ve grubunun yaptığı bir çalışmada, içeriğindeki bor ve alüminyum miktarlarının patlayıcıların enerji çıkışına etkileri incelenmiş ve için farklı oranlarda bor ve alüminyum içeren HMX bazlı patlayıcılara sürtünme hassasiyeti, darbe hassasiyeti ve patlatma testi yapılarak patlama merkezinden belirli uzaklıklardaki şok dalgası maksimum basınç değerleri saptanmıştır. Aynı zamanda hızlı kamera yardımıyla patlayıcı numunelerinin de patlama fotoğrafları çekilerek sönmelenme süreleri yorumlanmıştır [53]. Sonuçlarda, B/Al içeren patlayıcıların şok dalgası maksimum basınç değerlerinin, yalnızca Al içeren patlayıcılara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Hızlı kamera ile alınan görüntüler değerlendirildiğinde, Al/B içeren patlayıcıların alev topu sönmelenme süresinin yalnızca Al içeren patlayıcıya göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda, B tozu miktarındaki artış, alev topu sönmelenme süresini de artırmıştır. Patlayıcı formülasyonundaki bor miktarının artmasıyla sürtünme ve darbe kaynaklı patlama olasılığının arttığı tespit edilmiştir.

Xu ve grubunun yaptıkları bir çalışmada, farklı oranlarda alüminyum ve bor içeren toplam yedi adet metal/metaloid tozu karışımı bir su altı patlayıcısında kullanılarak içeriğindeki alüminyum ve bor miktarlarının su altı patlamalarındaki etkileri incelenmiştir [54]. İncelenen metal tozu karışımlarında artan bor miktarıyla yanma ısısının arttığı, %40 bor içeriğinde maksimum değere ulaşıldığı ve bor miktarının daha da artmasıyla yanma ısısının düştüğü gözlenmiştir. Alüminyum ve bor tozu karışımı kullanıldığında borun yanma verimi, saf borunkinden daha yüksek çıkmıştır. Bor içeriği ne kadar yüksekse borun tutuşma sıcaklığının yüksek olmasına bağlı olarak yanma veriminin de o kadar düşük olduğu görülmüştür.

Schaefer ve Nicolich, yarı kapalı bir yapı içerisinde bor içeren HMX bazlı dökülebilir patlayıcıların patlama performansını incelemişler ve patlayıcı formülasyonundaki Al-Mg alaşımının bir kısmının bor ile değiştirildiğinde darbenin yarı yarıya düştüğünü gözlemişlerdir [32]. Bu sonucun, borun geç tutuşmasından kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir [31].

Literatür çalışmalarının sonuçları, borun yüksek tutuşma sıcaklığına sahip olmasının ve dolayısıyla amorf bor içeren patlayıcının açığa çıkardığı ısı enerjisinin beklenilenden düşük olmasının nedeninin amorf borun etrafında oluşan, borun oksitleyici ile karışma kabiliyetini azaltan ve verimsiz yanmasına neden olan sıvı bor oksit (B_2O_3) tabakası olduğunu göstermiştir [55,56].

Borun tutuşabilmesi için, oksijenin bu sıvı oksit tabakasından difüze olması ve bor ile reaksiyona girmesi gerekmektedir. Bor partiküllerinin sıcaklığı artmaya devam ettikçe, bor oksit tabakası buharlaşmaya ve incelmeye başlar. Bu süre zarfında bor oksit buharlaşma hızı bor oksit oluşma hızını geçerse tutuşma meydana gelir. Fakat geçemezse, bor oksit tabakasının incelmesi durur ve böylece tutuşma olmaz [57]. Uygun fiziksel/kimyasal işlemler kullanılarak borun tutuşma sıcaklığı düşürülemez ise borun yüksek enerji potansiyelinden tam olarak yararlanılamayacağı düşünülmektedir.

Amorf borun yüksek tahrip etkili patlayıcılarda metal yakıt olarak kullanılmasının diğer bir dezavantajı da, patlayıcıda bağlayıcı olarak işlev gören HTPB'nin hidroksil fonksiyonel grubunun amorf bor yüzeyinde bulunan B_2O_3/H_3BO_3 ile reaksiyona girerek patlayıcının işlenebilirliğinde çok önemli bir parametre olan viskozitede hızlı yüksek artışın gözlenmesidir [58].

Yang ve ekibinin yaptığı bir çalışmada, amorf bor içeren polimer bağlı patlayıcıda bor tozunun tutuşma sıcaklığını düşürmek ve bor oksit tabakasının HTPB'nin hidroksil fonksiyonel grubu ile yaptığı reaksiyonu önlemek için bor tozunu LiF ile kaplanmış, LiF ile B_2O_3 arasındaki reaksiyon sonucu düşük kaynama noktasında bileşikler oluştuğunu, bu sayede B_2O_3 'in yoğun üç boyutlu ağ yapısı tahrip edildiğini ve bor oksit tabakasının viskozitesinin ve oksijenin difüzyon direncinin azaldığını belirlenmiştir. Aynı zamanda, bor tozunun tutuşma sıcaklığı düşürülmüş ve reaksiyon verimliliği arttırılmıştır [59].

Son yıllarda literatürde yapılan çalışmalardan, bağlayıcı olarak HTPB kullanılan yüksek tahrip etkili patlayıcılarda metal yakıt olarak amorf bor yerine metal borürlerin kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, birçok metal borür bileşiğinin borun yanma verimini arttırdığını göstermiştir [58,60,61]. Bunun nedeni, metal borürlerin yüzeyinde, oksijen bariyeri olan oksit tabakasının oluşmaması ve dolayısıyla yanma için gereken oksidasyon derecesi ve oksidasyon hızının yüksek olmasıyla açıklanmıştır [58,62].

Metal borürler arasında Al ve Mg borürler, nispeten ucuz olmaları ve yüksek kalorifik değerleri nedeniyle patlayıcı bileşimlerinde kullanım için en uygun olanlarıdır. Çizelge 2.2’de yüksek tahrip etkili patlayıcılarda metal yakıt olarak kullanılan metallerin ve tez çalışmasında kullanılan metal borürlerin yanma ısıları karşılaştırılmıştır. Çizelgeden metal borürlerin yanma ısılarının, Al, Mg ve B’den daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.2. Enerjik metal ve metal borürlerin yanma ısıları değerlerinin karşılaştırılması [63]

Element	Yanma Isısı, kJ/g	Yanma Isısı, kJ/cm ³
Bor (B)	57,2	135,5
Magnezyum (Mg)	25,1	43,6
Alüminyum (Al)	31,4	84,7
AlB ₂	39,5	125,1
AlB ₁₂	50,9	131,4
MgB ₂	37,8	99,6

Bu tez çalışmasında, alüminyum katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcılardan daha yüksek performansa sahip bor ve metal borür katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcıların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, yüksek tahrip etkili patlayıcı üretimlerinde metal yakıt olarak magnezyum kaplı bor (MKB) ve metal borürlerin (AlB₂, MgB₂ ve AlB₁₂) kullanılabilirliği araştırılmış ve sonuçlar alüminyum katkılı referans patlayıcı özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

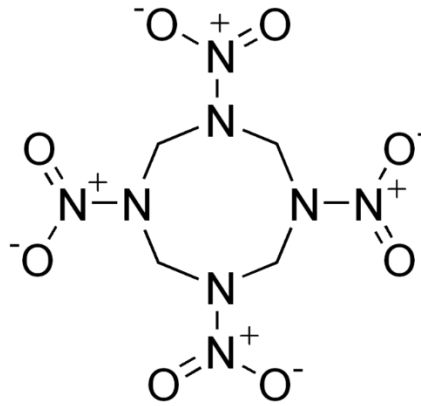
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Üretimlerinde Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

Tez çalışmasında geliştirilen referans ve bor/metal borür katkılı polimer bağlı yüksek tahrip etkili patlayıcıların üretiminde katı bileşenler olarak enerjik dolgu malzemesi siklotetrametilen tetranitramin (HMX) ve metal yakıt magnezyum kaplı bor veya metal borürler (AlB_2 , MgB_2 , AlB_{12}), sıvı bileşenler olarak ise bağlayıcı hidroksil sonlu polibütadien (HTPB), plastikleştirici isodesil pelargonat (IDP), katalizör trifenilbizmut (TPB) ve dibütiltin dilaurat (DBTDL), ıslatma maddesi lesitin ve sertleştirici izoforon diizosiyanat (IPDI) kullanılmıştır. Bu malzemelerin özellikleri aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Enerjik Dolgu Malzemeleri

Patlayıcı üretimlerinde, enerjik dolgu malzemesi olarak Nitro-Chem firmasından temin edilen Tip B (ing. Grade B) ve Sınıf 1, Sınıf 2, Sınıf 3 ve Sınıf 5 olmak üzere 4 farklı ortalama tane boyutundaki siklotetrametilen tetranitramin (HMX) kullanılmıştır. HMX'in molekül yapısı Şekil 3.1'de, fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Çizelge 3.2'de ise tez çalışmasında kullanılan HMX'lerin sınıflarına göre ortalama tane boyları verilmiştir. Çizelgeden Sınıf 3 HMX'in en büyük ortalama tane boyuna, Sınıf 5 HMX'in ise en küçük ortalama tane boyuna sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.1. HMX'in molekül yapısı

Çizelge 3.1. HMX'in fiziksel ve kimyasal özellikleri [64].

Test	Değerler
Alfa HMX içeriği, ağı. %	< 0,10
Beta HMX içeriği, ağı. %	> 98
RDX içeriği, ağı. %	< 2
Erime noktası, °C	> 277
Çözünmeyen tanecik miktarı (USS No 40 sieve)	< 0
Çözünmeyen tanecik miktarı (USS No 60 sieve)	< 5
Asetonda çözünmeyen malzeme miktarı, % ağı.	< 0,05
Anorganik çözünmeyen malzeme miktarı, % ağı.	< 0,03
Asitlik, ağı. %	< 0,02
Nem değeri, %	< 0,05
BAM Darbe hassasiyeti, J	5

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan HMX'lerin ortalama tane boyları

HMX	Ortalama Tane Boyu, µm
Sınıf 5 HMX	24
Sınıf 2 HMX	36
Sınıf 1 HMX	164
Sınıf 3 HMX	317

3.1.2. Metal Yakıtlar

Tez çalışmasında üretilen patlayıcılarda alüminyum, magnezyum kaplı bor ve metal borürler (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12}) kullanılmıştır. Magnezyum kaplı bor ve metal borürler toz formunda Pavezyum firmasından, tane boyu aralığı 4,5-9 µm olan (Tip I) küresel alüminyum ise Toyal America firmasından tedarik edilmiştir. Tip I küresel alüminyumun MIL-PRF-23950B(AS) nolu askeri standardında yer alan özellikleri Çizelge 3.3'te, diğer metal/metaloit tozlarının kimyasal içerikleri ise Çizelge 3.4'te verilmiştir [65].

Çizelge 3.3. Tip I küresel alüminyumun askeri standardında yer alan özellikleri [65]

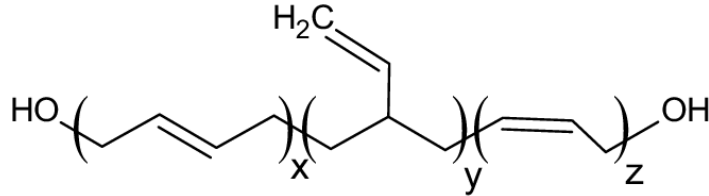
Özellikler	Değerler	
	En az	En çok
Safılık (% Ağ.)	98	-
Uçucu Madde Miktarı (104°C) (% Ağ.)	-	0,2
Tane Boyu (µm)	4,5	9,0

Çizelge 3.4. Metal/metaloit ve metal borür tozlarının kimyasal içerikleri

Kimyasal İçerik (%Ağ.)	
AlB₂	
AlB ₂	> 90,00 ± 0,05
Al ₂ O ₃	< 1,00 ± 0,05
Al	< 10,00 ± 0,05
Nem	0,20 ± 0,05
AlB₁₂	
AlB ₁₂	> 95,00 ± 0,05
Al ₂ O ₃	< 5,00 ± 0,05
Nem	0,20 ± 0,05
MgB₂	
MgB ₂	> 95,00 ± 0,05
MgO	< 5,00 ± 0,05
Nem	0,20 ± 0,05
Magnezyum Kaplı Bor	
Mg	42,00
B	56,00
MgO	< 2,00 ± 0,05
Nem	0,20 ± 0,05

3.1.3. Bağlayıcı

Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda bağlayıcı olarak %1 antioksidan içeren Toyal Petrochemicals & Refining USA Inc. firmasından alınan hidroksil sonlu polibütadien (HTPB) kullanılmıştır. HTPB'nin moleküler yapısı Şekil 3.2'de, MIL-P-82809(OS) nolu askeri şartnamesinde yer alan özellikleri ise Çizelge 3.5'te verilmiştir.



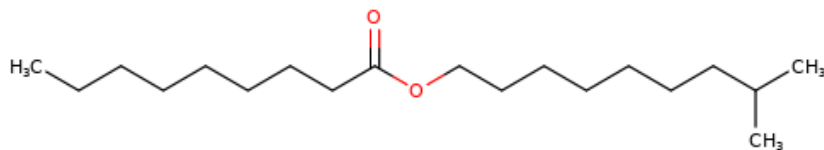
Şekil 3.2. HTPB'nin moleküler yapısı [66]

Çizelge 3.5. HTPB'nin özellikleri [67]

Özellikler	Değerler	
	En az	En çok
Hidroksil değeri, meq/gram	0,70	0,80
Hidrojen peroksit derişimi, ppm	-	500
Nem, %	-	0,10
Akmazlık, poise (30°C)	40	60
Demir derişimi, ppm Fe	-	100
Antioksidan miktarı, %	0,70	1,30

3.1.4. Plastikleştirici

Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda plastikleştirici olarak BASF firmasından temin edilen isodesil pelargonat (IDP) kullanılmıştır. IDP'nin moleküler yapısı Şekil 3.3'te, özellikleri ise Çizelge 3.6'da verilmiştir.



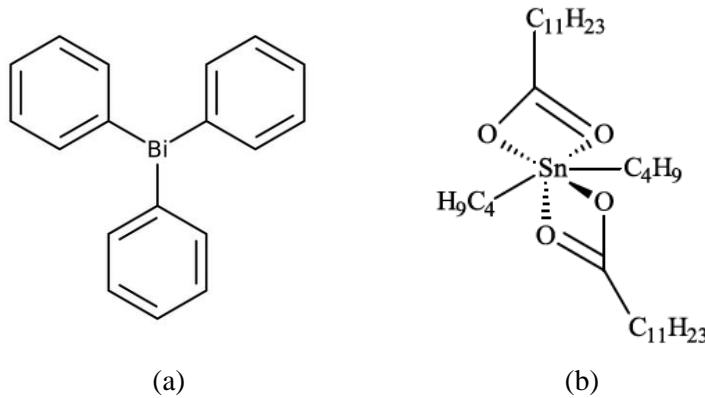
Şekil 3.3. IDP'nin moleküler yapısı

Çizelge 3.6. IDP'nin özellikleri [68]

Özellikler	Değerler
Asitlik (mg KOH/g)	$\leq 0,1$
Yoğunluk ($20\pm 5^\circ\text{C}$) (g/cm^3)	0,855 – 0,866
Dinamik akmaçlık (20°C) (cP)	8 ± 2
Nem (% ağı.)	$\leq 0,05$
Refraktif indeks (25°C)	1,438 – 1,441
İyot değeri	$\leq 2,0$

3.1.5. Katalizörler

Tez kapsamında geliştirilen patlayıcılarda katalizör olarak Apros Corporation firmasından temin edilen trifenilbismut (TPB) ve Island Pyrochemical Industries firmasından temin edilen dibütiltin dilaurat (DBTDL) kullanılmıştır. TPB ve DBTDL'nin moleküler yapıları Şekil 3.4'te verilmiştir. TPB ve DBTDL'nin özellikleri ise sırasıyla Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.4. (a) DBTDL'nin molekül yapısı, (b) TPB'nin molekül yapısı [26]

Çizelge 3.7. TPB'nin özellikleri [69]

Özellikler	Değerler
Safılık, %	> 97
Erime noktası ($^\circ\text{C}$)	> 76
Asetonda çözünmeyen madde miktarı, %	< 10
Magnezyum içeriği, %	$< 0,003$
Klorür olarak toplam halojenür, %	$< 0,05$

Çizelge 3.8. DBTDL'nin özellikleri [70]

Özellikler	Değerler
Kalay içeriği (ağ. %)	17,7 – 19,5
Yoğunluk (@ 25°C) (g/cm ³)	1,045 – 1,054
Asit değeri (Acid number)	130 - 180

3.1.6. Islatma Maddesi

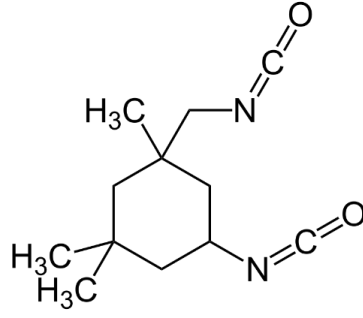
Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcı formülasyonlarında ıslatma maddesi olarak American Lecithin Company'den satın alınan lesitin kullanılmıştır. Lesitin'in MIL-L-82661 nolu standardında yer alan özellikleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Lesitin'in özellikleri [71]

Özellikler	Değerler
Asitlik (mg KOH/g)	≤ 32
Hekzanda çözünmeyen malzeme miktarı (% ağ.)	$\leq 0,1$
Asetonda çözünmeyen malzeme miktarı (% ağ.)	≥ 62
Nem (% ağ.)	≤ 1
Lesitin içeriği (% ağ.)	≥ 19

3.1.7. Sertleştirici

Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcı formülasyonlarında sertleştirici olarak Bayer Material Science firmasından tedarik edilen izoforon diizosiyanat (IPDI) kullanılmıştır. IPDI'nin moleküler yapısı ve özellikleri sırasıyla Şekil 3.5 ve Çizelge 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.5. IPDI'nin kimyasal yapısı

Çizelge 3.10. IPDI'nin özellikleri [72]

Özellikler	Değerler
NCO içeriği (% ağı.)	37,1 – 37,8
Hidrolize edilebilir klor (% ağı.) (En çok)	0,02
pH	5 - 7

3.2. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Üretimlerinde Kullanılan Enerjik Dolgu Malzemelerinin ve Metal Yakıtların Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin ve metal yakıtların karakterizasyon çalışmaları, fiziksel ve mekanik özellikleri (tane boyu dağılımı, gerçek yoğunluk, yığın yoğunluk, sıkıştırılmış yoğunluk, nemlilik ve SEM) ve HMX'lerin ayrıca performans özellikleri (kalorifik enerji) ölçülerek gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Fiziksel Özelliklerinin Ölçülmesi

Tane Boyu Dağılımı Analizi

HMX'lerin ve metal/metaloit tozlarının tane boyu dağılımı, Şekil 3.6'da verilen lazer kırınım tane boyu cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analiz öncesi metal/metaloit tozları izopropil alkolde, HMX'ler ise saf suda dağıtılmıştır. Daha sonra, dağıtılan numunelerden pipetle alınarak cihazın numune haznesine konulmuştur. Cihaz yazılımına analiz edilecek malzemenin refraktif indeksi girilmiş ve analiz gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Lazer kırınım tane boyu dağılım cihazı (Horiba LA-960V2)

Gerçek Yoğunluk Analizi

HMX'lerin ve metal/metaloit tozlarının gerçek yoğunluk analizleri, AOP-7 standardının 10.01.070 nolu maddesine uygun olarak Şekil 3.7'de verilen gerçek yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihaz, numunenin gerçek yoğunluğunu g/cm^3 cinsinden hesaplamıştır.



Şekil 3.7. Gerçek yoğunluk ölçüm cihazı (Micromeritics- AccuPyc II 1345)

Yığın Yoğunluk Analizi

HMX'lerin ve metal/metaloit tozlarının yığın yoğunluk analizi, AOP-7 standardındaki CH/102.01.072 nolu maddeye göre Şekil 3.8'de verilen yığın yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle, yığın yoğunluk haznesinin standardizasyonu için hazne, tepesinde konveks menisküs olacak şekilde oda sıcaklığındaki su ile doldurulmuştur. Su dolu hazne tartılarak not edilmiştir. Suyun kütlesi (W), su ve haznenin toplam kütesinden haznenin kütlesi (H) çıkarılarak bulunur. Daha sonra numunenin yığın yoğunluğunu bulabilmek adına cihazın haznesi numune ile tamamen doldurulur.

Numune, haznenin alt kapağı açılarak darası alınmış tartım kabına aktarılır ve numune tartılır. Numunenin yığın yoğunluğu, Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanır.

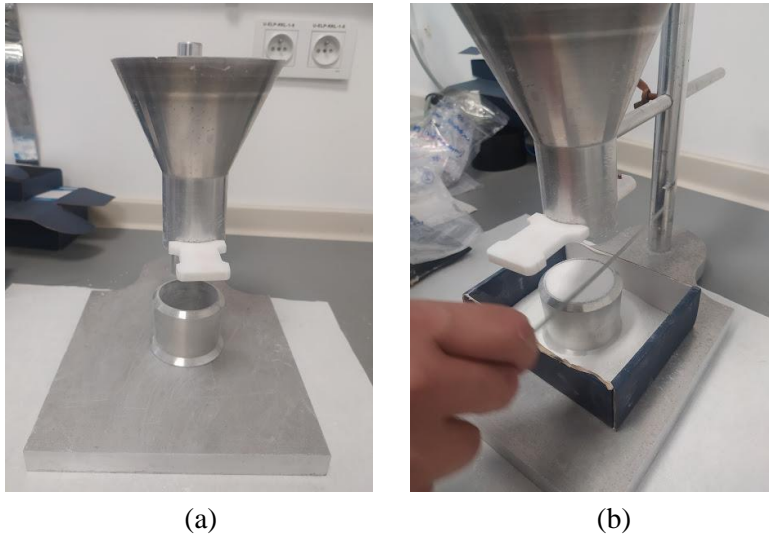
$$\text{Yığın yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = (T-H)/W \quad \text{Eşitlik 3.1}$$

Burada:

T: Numune ve tartım kabının toplam kütlesi, g

H: Haznenin kütlesi, g

W: Standardizasyon için kullanılan suyun hacmi, cm³'tür.



Şekil 3.8. (a,b) Yığın yoğunluk ölçüm cihazı

Sıkıştırılmış Yoğunluk Analizi

HMX'lerin ve metal/metaloit tozlarının sıkıştırılmış yoğunluk analizi, ASTM B527-20 standardına uygun olarak Şekil 3.9'da verilen sıkıştırılmış yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numune, Çizelge 3.11'e göre 0,1 g hassasiyetle tartılmış ve ölçekli silindire alınarak silindirdeki hacmi kayıt altına alınmıştır. Ölçekli silindir sıkıştırılmış yoğunluk test aparatına yerleştirilerek sırasıyla 500 ve 1250 defa vurulmuştur. 500 ve 1250 defa vurma sonrası hacim farkı 2 ml'den az ise, sıkıştırılmış hacim olarak 1250 vurma sonrasında elde edilen hacim alınır. Eğer fazla ise vurma işlemine devam edilir. Farkın 2 ml'den az olduğu hacim sıkıştırılmış hacim olarak kabul edilir. Numunenin sıkıştırılmış yoğunluğu Eşitlik 3.2 ile bulunur.

$$\text{Sıkıştırılmış yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = M/V$$

Eşitlik 3.2

Burada:

M: Numunenin kütlesi, g

V: Sıkıştırılmış numunenin hacmi, cm³'tür.

Çizelge 3.11. Numunenin gerçek yoğunluk değerlerine göre sıkıştırılmış yoğunluk analizi için gerekli olan numune miktarı ve silindir kapasitesi

Numunenin gerçek yoğunluğu (g/cm ³)	Test için gerekli olan numune miktarı (g)	Silindir kapasitesi (cm ³)
<1	50±0,2	100
1-4	100±0,5	100
>4	100±0,5	25



Şekil 3.9. Sıkıştırılmış Yoğunluk Ölçüm Cihazı (Engelsmann-Type Stav 2)

Nemlilik Analizi

HMX'lerin ve metal/metaloit tozlarının nemlilik analizi, Şekil 3.10'da verilen nem ölçüm cihazı (nem titratörü) kullanılarak yapılmıştır. Test edilecek numuneden en az $1 \pm 0,0001$ g alınarak titrasyon beherine eklenir. Numune miktarı cihaz yazılımına girilerek titrasyon işlemi başlatılır. Titrasyon işlemi sona erdiğinde numunedeki su miktarı (% ağırlıkça) cihaz ekranında belirir. Nem analizi, aynı hammalzmeden 3 ayrı numuneye yapılmıştır.



Şekil 3.10. Nem Ölçüm Cihazı (Mettler Toledo Karl Fischer C30S)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

HMX'lerin ve metal/metaloit tozlarının morfolojik yapılarının incelenmesi için Şekil 3.11'de gösterilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu görüntülemesi, metal/metaloit tozları için 8 kV'luk gerilim altında, HMX'ler için ise 3 kV'luk gerilim altında ve farklı büyütme oranlarında (ing. magnification) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (Tescan GAIA3+Oxford XMax 150 EDS, HÜNİTEK, Hacettepe Üniversitesi)

3.2.2. Performans Özelliklerinin Ölçülmesi

Kalorifik Enerji Analizi

HMX'lerin kalorifik enerji analizi Şekil 3.12'de verilen izoperibol kalorimetre ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, test edilecek HMX numunesinden $0,5 \pm 0,1$ g alınarak cihaz ölçüm kabına yerleştirilir ve içerisinden ateşleme teli geçirilir. Ateşleme

telinin uçları cihaz üzerindeki ateşleme düzeneği kutup uçlarına bağlanır. Numunenin bulunduğu kısım üzerinden 25-35 bar basınçta kuru hava geçirilerek basınçlandırılır. Cihazın kalorimetre kovası $2000 \pm 0,5$ g saf su ile doldurularak cihaza yerleştirilir. Daha sonra, cihazın kapağı kapatılarak ateşleme gerçekleştirilir. Cihaz yazılımı üzerinden kalorifik enerji değeri cal/g cinsinden hesaplanır.



(a)



(b)

Şekil 3.12. Kalorifik enerji ölçüm cihazı (a) İzoperibol Kalorimetre Cihazı (b) Cihazın kalorimetre bombası (Parr 6200)

3.3. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Üretimi

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen patlayıcılar, dökülebilir polimer bağlı yüksek tahrip etkili patlayıcılardır. Tez kapsamında bu bağlamda alüminyum, MKB ve metal borür (AlB_2 , MgB_2 , AlB_{12}) katkılı patlayıcıların üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimde, 0,5 L ve 3,78 L (1 galon) kapasiteli, gezegensel döngü hareketi (ing. planetary rotation) yapan karıştırıcılara (bir tanesi kendi etrafında, diğeri onun etrafında ve birlikte hareket eden 2 adet karıştırıcıdan oluşan sistem) sahip iki adet reaktör kullanılmıştır. 0,5 L hacimli reaktörde üretilen patlayıcılarla, patlayıcıların fiziksel ve mekanik (viskozite, nemlilik ve gerçek yoğunluk), ısıl (ısı kapasitesi, ısıl iletkenlik katsayısı, ısıl genleşme katsayısı, vakum ısıl kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı, kendiliğinden tutuşma sıcaklığı), küçük ölçekli hassasiyet (sürtünme hassasiyeti) ve performans (kalorifik enerji) özellikleri belirlenmiştir; 3,78 L hacimli reaktörde üretilen patlayıcılarla ise daha çok patlayıcı gerektiren fiziksel/mechanik (sertlik, gerinim ve gerilim) ve performans (infilak hızı, şok basıncı ve darbe) özelliklerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

Her bir reaktörde üretilecek patlayıcı miktarına göre tartılan bağlayıcı (HTPB), plastikleştirici (IDP), katalizör (TPB veya DBTDL) ve ıslatma maddesi (Lesitin) önceden

50°C'ye ısıtılmış reaktör içerisine eklendikten sonra karıştırılarak polimer matris hazırlanır ve hazırlanan polimer matris içerisine ilk olarak belli miktarda tartılan metal/metaloit tozu, daha sonra ise seçilmiş iki farklı tane boyundaki enerjik dolgu malzemesi (HMX) her eklemekten sonra belirli bir süre karıştırılmak suretiyle parti parti reaktöre eklenir. Kazana en son yine belirli miktardaki sertleştirici (IPDI) eklenerek patlayıcı karışımı belirli bir süre daha karıştırılmaya devam edilir. Karıştırma işlemi sonunda üretimi tamamlanan sıvı haldeki patlayıcı karışımı, içerisinde sertleştirileceği kalıplara dökülerek 2 saat boyunca ve 55°C'de titreşim ve vakum altında tutularak içerisindeki havanın atılması sağlanır. Daha sonra kalıplar 55°C'ye ayarlanmış fırında kürlenmeye (sertleşmeye) bırakılır. Kürlenmenin 3. gününden itibaren her gün elle kontrol edilerek patlayıcının kalıptan çıkarılabilecek kadar sertleşip sertleşmediğinin kontrolü yapılır. Kalıptan çıkarılabilecek sertliğe ulaşan patlayıcı, kalıptan çıkarılarak fiziksel, mekanik, küçük ölçekli hassasiyet, ısıl ve performans analizleri yapılır. Dökülebilir patlayıcı üretiminde kullanılan örnek reaktör-karıştırıcı sistemi ve karıştırıcı, Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Dökülebilir patlayıcı üretimlerinde kullanılan örnek karıştırıcı-reaktör sistemi ve karıştırıcı

3.3.1. Magnezyum Kaplı Bor (MKB) Katkılı Patlayıcının Üretimi

Tez çalışmasında geliştirilecek olan tüm patlayıcılarda sertleştiricinin (IPDI) eşdeğer ağırlığının bağlayıcının (HTPB) eşdeğer ağırlığına oranı (-NCO/-OH), R olarak tanımlanmıştır. Bu tez çalışmasında geliştirilen ve üretimleri yapılan tüm patlayıcılarda aynı R değeri ve aynı ağırlıkça bağlayıcı (HTPB)/plastikleştirici (IDP) oranı, aynı ağırlıkça metal yakıt ve toplam enerjik dolgu malzemesi oranı kullanılmıştır. Tez

çalışmasında, yüksek tahrip etkili patlayıcı formülasyonunda metal yakıt olarak ilk MKB kullanılmıştır. MKB, metal olarak %40 magnezyumdan, metaloit olarak %60 bordan oluşmaktadır. MKB katkılı patlayıcı üretimi çalışmalarında enerjik dolgu malzemesi olarak Sınıf 1 ($d_{50}=164\mu\text{m}$) ve Sınıf 5 HMX ($d_{50}=24\mu\text{m}$), katalizör olarak %0,2 oranında trifenil bizmut (TPB) kullanılmasına karar verilmiştir. MKB katkılı patlayıcı üretimlerine Sınıf 5 HMX/Sınıf 1 HMX ağırlıkça oranı 2,5 alınarak başlanmıştır. Patlayıcının üretim sonunda düşük üretim sonu başlangıç viskozitesine sahip olması (dökülebilir bir kıvamda olması) ve kürlenme (sertleşme) hızının düşük olması (uzun dökülebilirlik süresi), patlayıcının işlenebilirliği açısından önemlidir. Patlayıcının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimini veren grafiğin eğimi yardımıyla patlayıcının kürlenme hızı ile ilgili yorum yapılabilmektedir. İçeriğindeki Sınıf 5 HMX'in Sınıf 1 HMX'e ağırlıkça oranı 2,5 olan MKB katkılı patlayıcının (MKB-01) üretim sonu başlangıç viskozitesinin (akmazlık) ve kürlenme (sertleşme) hızının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla, istenilen özelliklerde MKB katkılı patlayıcının üretimi için üretim sonu viskozitesinin (akmazlık) ve kürlenme (sertleşme) hızının azaltılması gerekmiştir ve bu amaçla bu parametreler optimize edilmiştir. Patlayıcının üretim sonu viskozitesini etkileyen en önemli parametreler, patlayıcı içerisinde yer alan katı malzemelerin (enerjik dolgu malzemesi ve metal yakıt) türü ve miktarlarıdır. Patlayıcının üretim sonu viskozitesini düşürmek amacıyla tez çalışmasının bu kısmında, MKB-01 içerisinde yer alan MKB oranı sabit tutulmuş, farklı ortalama tane boylarındaki HMX'lerin (Sınıf 1 ($d_{50}=164\mu\text{m}$) ve Sınıf 5 ($d_{50}=24\mu\text{m}$)) ağırlıkça birbirlerine oranları değiştirilmiş ve patlayıcı içerisinde farklı sınıflardaki HMX'ler (Sınıf 2 ($d_{50}=36\mu\text{m}$) /Sınıf 3 ($d_{50}=317\mu\text{m}$)) de 0,5 oranında kullanılmıştır. Bu kapsamda, Çizelge 3.12'de verilen deney seti hazırlanarak bu parametrenin etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 3.12. Magnezyum kaplı bor katkıli patlayıcının üretim sonu viskozitesinin optimizasyonu için hazırlanan deney seti

Patlayıcı	Sınıf 5 HMX / Sınıf 1 HMX (Ağırlıkça oran)	Sınıf 2 HMX / Sınıf 3 HMX (Ağırlıkça oran)	Katalizör (TPB) Ağırlıkça %
MKB-01	2,5	-	0,2
MKB-02	2		
MKB-03	1,5		
MKB-04	0,667		
MKB-05	0,5		
MKB-06	0,4		
MKB-07	0,286		
MKB-08	Sadece Sınıf 1 HMX		
MKB-09	-	0,5	

Patlayıcının kurlenme hızını dolayısıyla dökülebilir kaldığı süreyi etkileyen en önemli parametreler arasında patlayıcı karışımı içerisindeki katalizörün türü ve miktarı sayılabilir. Bu nedenle, başlangıç viskozitesi optimize edilen MKB katkıli patlayıcının kurlenme (sertleşme) hızını optimize etmek amacıyla tez çalışmasının bu kısmında ise katalizör miktarı ve türü değiştirilmiştir. Bu kapsamda, Çizelge 3.13'te verilen deney seti hazırlanarak bu parametrenin etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 3.13. Magnezyum kaplı bor katkıli patlayıcının kurlenme hızı optimizasyonu için hazırlanan deney seti

Patlayıcı	Sınıf 2 HMX / Sınıf 3 HMX (Ağırlıkça oran)	Katalizör	
		TPB (Ağ. %)	DBTDL (Ağ. %)
MKB-09	0,5	0,2	
MKB-10		0,05	
MKB-11		0,01	
MKB-12		-	0,0006

3.3.2. MKB Dışındaki Metal/Metaloit Katkılı Patlayıcıların Üretimi

Üretilen MKB-12 patlayıcısı ile en düşük başlangıç viskozitesi ve en uzun kap ömrü (ing. pot-life) elde edildiğinden, MKB-12 patlayıcısının formülasyonu optimum formülasyon olarak belirlenmiştir. Daha sonra bu formülasyon kullanılarak metal yakıt olarak MKB yerine alüminyum ve diğer metal borürleri (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12}) içeren yüksek tahrip etkili patlayıcı üretimleri gerçekleştirilmiştir. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum katkılı patlayıcı referans olarak belirlenmiştir.

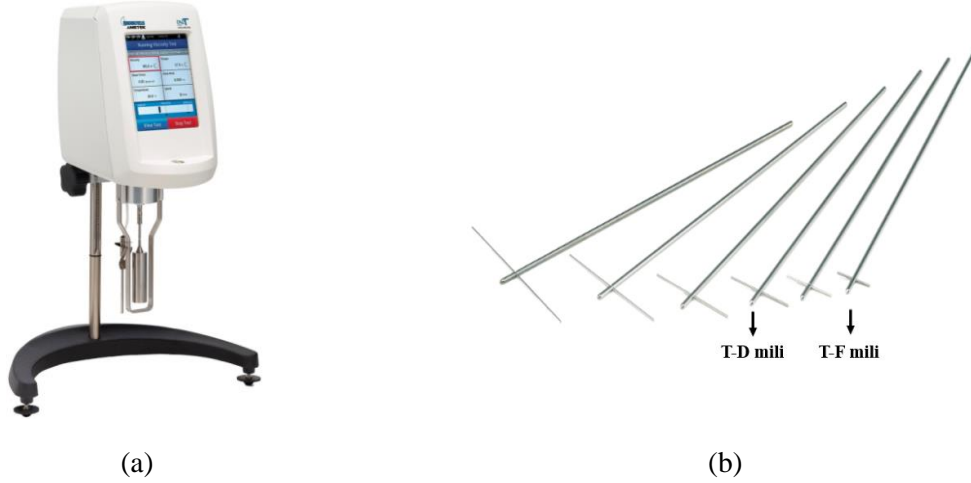
3.4. Üretilen Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında üretilen alüminyum (referans), magnezyum kaplı bor (MKB) ve metal borür (AlB_2 , AlB_{12} ve MgB_2) katkılı patlayıcıların karakterizasyonu, fiziksel ve mekanik özellikleri (viskozite, nemlilik, gerçek yoğunluk, sertlik, gerinim ve gerilim), ısıl özellikleri (ısı kapasitesi, ısıl iletkenlik katsayısı, ısıl genleşme katsayısı, vakum ısıl kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı), küçük ölçekli hassasiyet özellikleri (sürtünme hassasiyeti) ve performans özellikleri (kalorifik enerji, infilak hızı, şok basıncı ve darbe) ölçülerek gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. Fiziksel ve Mekanik Özelliklerin Ölçülmesi

Viskozite (Akmazlık) Analizi

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların üretim sonu viskozite (akmazlık) analizlerinde Şekil 3.14'te verilen viskozimetre kullanılmıştır. Akma analizinden en az 1 saat önce cihazın su banyosu üretim sıcaklığına ($50^{\circ}C$) ayarlanarak çalıştırılmıştır. Üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcılardan belirli bir miktar numune behere alınır. Numune dolu beher su banyosu içerisine yerleştirilir. Ölçümde kullanılan milin patlayıcı içerisinde izleyeceği yolun uzunluğu (~ 2 cm) helipath adaptörü yardımıyla ayarlanır. Ölçüm, 5 saniyede bir veri alınacak şekilde gerçekleştirilir. Yazılım üzerinde görünen tork değeri $\%10 \pm 2$ ile $\%90 \pm 2$ arasında olmalıdır. Tork değerinin, $\%10 \pm 2$ ile $\%90 \pm 2$ arasında kalabilmesi için alüminyum katkılı patlayıcının üretim sonu viskozitesi T-D ölçüm mili ile 1 rpm hızında, AlB_2 katkılı patlayıcının üretim sonu viskozitesi T-F ölçüm mili ile 1 rpm hızında, magnezyum kaplı bor (MKB), MgB_2 ve AlB_{12} katkılı patlayıcıların üretim sonu viskoziteleri ise T-F ölçüm mili kullanılarak 0,2 rpm hızında ölçülmüştür.



Şekil 3.14. (a) Viskozi metre (b) Ölçüm milleri (Brookfield LV2DT)

Nemlilik Analizi

Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcıların üretimi sırasında henüz sertleştirici (IPDI) eklenmemiş patlayıcı karışımının nem miktarının tayin edilmesi amacıyla Şekil 3.10’da verilen nem analizörü kullanılmıştır. Test öncesi, cihaza ait nem tutucular kurutulur ve disodyum tartarat-dihidrat standart kalibrasyon numunesi kullanılarak sapma tayini yapılır. Test numunesinden en az $0,25 \pm 0,1$ g tartularak titrasyon beherine eklenir. Numune ağırlığı cihaza girilir ve titrasyon işlemi başlatılır. Titrasyon sona erdiğinde cihaz ekranında beliren nem miktarı (% ağırlıkça) kayıt altına alınır. Nem analizi aynı numune için üçer kez tekrarlanır.

Gerçek Yoğunluk Analizi

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen patlayıcıların gerçek yoğunluk analizleri, AOP-7 standardının 10.01.070 nolu maddesine [73] uygun olarak Şekil 3.7’de verilen gerçek yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Shore A Sertlik Testi

Bir patlayıcının shore A sertlik değerinin takibi, patlayıcının kürlenme hızı ve süresi hakkında bilgi vermektedir. Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların shore A sertlik testi, Şekil 3.15’te verilen sertlik ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretim sonunda kütüklere doldurularak kürlendirilmiş (sertleştirilmiş) patlayıcıdan $50 \times 100 \times 12,5 \pm 1,0$ mm (en x boy x kalınlık) boyutlarında dilimler kesilerek shore A sertlik test numunesi hazırlanır. Ölçüm iğnesi dilimin orta noktası ve dört köşesine 15 saniye boyunca bırakılarak dilimin alt ve üst yüzeyinden

toplam 10 adet ölçüm alınarak kaydedilir. Patlayıcının sertlik değerinin belirlenmesi için, 10 adet ölçüm sonucunun ortalaması alınır.



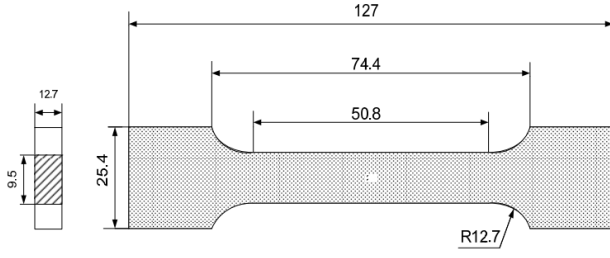
Şekil 3.15. Sertlik Ölçüm Cihazı (Bareiss BS61 II, Seri no: 3933)

Tek Eksenli Çekme Testi

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların tek eksenli çekme testi, Şekil 3.16'da verilen çekme test cihazı kullanılarak STANAG 4581'de [74] belirtilen boyutlara sahip patlayıcı numunesine (ing. dogbone) (Şekil 3.17(a, b)) uygulanmıştır. Test, STANAG 4506'da [75] belirtildiği gibi $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve 50 mm/dk çaprazkafa hızında gerçekleştirilmiştir. Test sonunda elde edilen en yüksek kuvvetteki gerinim ve gerilim sonuçları cihaz yazılımı tarafından sırasıyla % ve MPa cinsinden raporlanmıştır.



Şekil 3.16. Çekme test cihazı (5900 Serisi Instron)



Tüm boyutlar mm cinsindedir.

(a)



(b)

Şekil 3.17. (a, b) Çekme test numunesi

3.4.2. Isıl Özelliklerin Ölçülmesi

Isı Kapasitesi Analizi

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların ısı kapasitesi analizi, patlayıcının ısı kapasitesini belirlemek amacıyla Şekil 3.18'de verilen diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC) kullanılarak yapılmıştır. 2 ± 1 mg patlayıcı numunesi DSC numune kabına yerleştirilir. 20 ml/dk akış hızına sahip azot atmosferinde 30°C 'den 130°C 'ye $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Elde edilen sıcaklık-zaman termogramı kullanılarak DSC yazılımı ile ısı kapasitesi $\text{J}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$ cinsinden hesaplanmıştır.

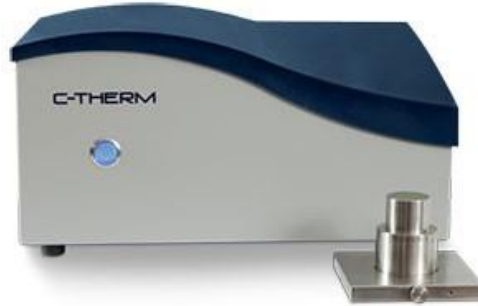


Şekil 3.18. Isı kapasitesi ölçüm cihazı (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, TA Instruments, DSC250)

Isıl İletkenlik Katsayısı Analizi

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların ısı iletkenlik katsayısı, Şekil 3.19'da verilen ısı iletkenlik katsayısı ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. $25 \times 25 \times 12 \pm 2$ mm (en*boy*yükseklik) boyutlarındaki patlayıcı numunesi,

cihaz numune arayüzüne yerleştirilir. 0,5 kg'lık sabitleme ağırlığı numune üzerine konulur. Cihaz yazılımı üzerinden test başlatılır. Her numuneden en az 6 defa ölçüm alınır. Ölçümlerin ortalaması alınarak ısı iletkenlik katsayısı $W/m.K$ cinsinden hesaplanır ve kayıt altına alınır.



Şekil 3.19. Isıl İletkenlik Katsayısı Ölçüm Cihazı (C-Therm)

Isıl Genleşme Katsayısı Analizi

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların ısı iletkenlik katsayısı STANAG 4525 standardına [76] uygun olarak Şekil 3.20'de verilen termomekanik analizör (TMA) kullanılarak belirlenmiştir. Çapı 8 mm, yüksekliği 10 mm olacak şekilde hazırlanan patlayıcı numunesi cihaza yerleştirilir. Numune $25^{\circ}C$ 'de helyum atmosferi altında 5 dk süreyle tutularak cihaz tarafından hassas boyut ölçümü yapılır. $-110^{\circ}C$ 'ye soğutulan numune, $2^{\circ}C/dk$ ısıtma hızıyla $100^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılır. TMA yazılımı ile elde edilen grafikte belirlenen 2 farklı sıcaklık arasındaki eğimden ısı iletkenlik katsayısı $\mu m/m.^{\circ}C$ cinsinden hesaplanır.



Şekil 3.20. Termomekanik Analizör, TMA (TA Instruments, Q400)

Vakum Isıl Kararlılık Analizi

Vakum ısıl kararlılık analizi, bir patlayıcının stabilitesini ve bir polimer veya temas malzemesi ile uyumluluğunu belirlemek için tasarlanmış bir analizdir. Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların vakum ısıl kararlılık analizi, Şekil 3.21’de verilen vakum ısıl kararlılık ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. $5,0\pm 0,01$ g patlayıcı numunesi ısıtma tüpüne yerleştirilir. Vakuma alınan (<5 kPa) ısıtma tüpü 48 saat süreyle sabit sıcaklıktaki bir banyoya ($100\pm 2^{\circ}\text{C}$) daldırılır ve açığa çıkan gazın hacmi cihaz yazılımı tarafından cm^3/g cinsinden kayıt altına alınır.



Şekil 3.21. Vakum Isıl Kararlılık Ölçüm Cihazı (OZM Stabil VI Modern)

Camsı Geçiş Sıcaklığı Analizi

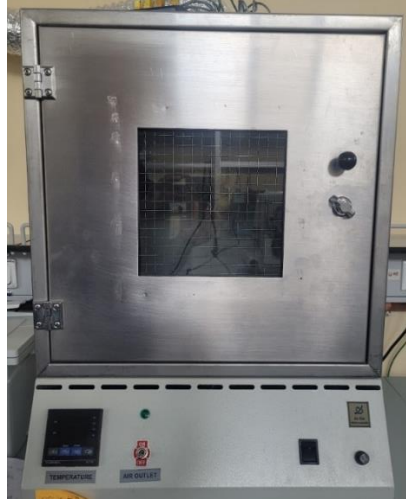
Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların camsı geçiş sıcaklığı, Şekil 3.22’de verilen dinamik mekanik analizör (DMA) kullanılarak belirlenmiştir. $3\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ (en*boy*yükseklik) ebatlarında hazırlanan patlayıcı numunesi tartılarak tartım sonucu kayıt altına alınmıştır. Analiz, gerilim modu seçilerek (ing. tension mode) atmosferik basınçta $3^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık artış hızıyla -100°C ila 150°C sıcaklıkları arasında ve 10 Hz frekansta gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda $\tan(\delta)$ verilerinin sıcaklıkla değişiminin grafiği elde edilmiş ve patlayıcıların camsı geçiş sıcaklığı bu grafiğin tepe noktalarından $^{\circ}\text{C}$ cinsinden belirlenmiştir.



Şekil 3.22. Dinamik Mekanik Analizör (DMA850)

Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların kendiliğinden tutuşma sıcaklığının belirlenmesi amacıyla Şekil 3.23'te verilen kendiliğinden tutuşma sıcaklığı test düzeneği kullanılmıştır. 2 ± 1 g patlayıcı numunesi alınarak küçük parçalara ayrılır ve 4 ayrı cam tüplerden her birine 200 ± 2 mg patlayıcı numunesi yerleştirilir. Tüpler cihaz içerisinde bulunan ısıtma bloğuna konulur. 4 adet K tipi ısıl-çift kullanılarak tüpler 50°C 'den 400°C 'ye dakikada 5°C artacak şekilde ısıtılır. Test sonucunda toplanan sıcaklık verileri zamana karşı grafiğe çizdirilir. Sıcaklık artış hızında ilk sapmanın gözlemlendiği sıcaklık, kendiliğinden tutuşma sıcaklığı olarak $^{\circ}\text{C}$ cinsinden belirlenir.



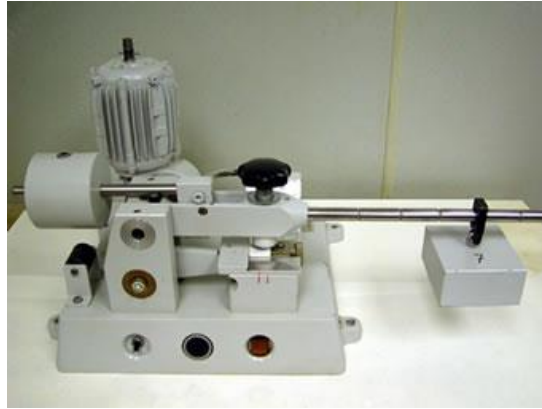
Şekil 3.23. Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı test düzeneği

3.4.3. Küçük Ölçekli Hassasiyet Özelliğinin Ölçülmesi

BAM Sürtünme Hassasiyeti Testi

BAM sürtünme hassasiyeti testi, patlayıcıların sürtünmeye karşı duyarlılığının tespit edilmesi amacıyla yapılmaktadır. Test sırasında oluşan sürtünme, pürüzlü küresel bir uç yüzeye sahip küçük, sabit, silindirik bir porselen ile numuneyi taşıyan porselen plaka arasında elektromekanik olarak üretilir. Patlayıcı, iğne ile porselen plaka arasına sıkıştırılır. Test sırasında porselen silindir ve plaka arasındaki normal kuvvet değiştirilerek numunenin sürtünmeden kaynaklı bir reaksiyon verip vermediğine bakılır.

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların sürtünme hassasiyetinin belirlenmesi amacıyla Şekil 3.24'te verilen BAM Sürtünme Hassasiyeti test aparatı kullanılmıştır. 15 ± 1 g patlayıcı numunesi, kalınlığı 1 mm, çapı 5 mm olacak şekilde kesilerek en az 50 adet test numunesi hazırlanır. Test numunesi porselen plaka üzerine yerleştirilir. En yüksek yükten (360 N) başlanarak, 6 tekrardan en az 1'inde pozitif tepkime görülen en düşük yük değeri başlangıç yük değeri belirlenir. Belirlenen başlangıç yük değerine göre test başlatılır, negatif tepkime gözleendiği durumda yük değeri arttırılarak, pozitif tepkime gözleendiği durumda ise yük değeri azaltılarak 30 adet test gerçekleştirilir. Patlayıcının tetiklenme olasılığının %50 olduğu normal kuvvet, sürtünme duyarlılığı ölçüsü olarak N cinsinden rapor edilir [37].



Şekil 3.24. BAM Sürtünme Hassasiyeti Test Aparatı [37].

3.4.4. Performans Özelliklerinin Ölçülmesi

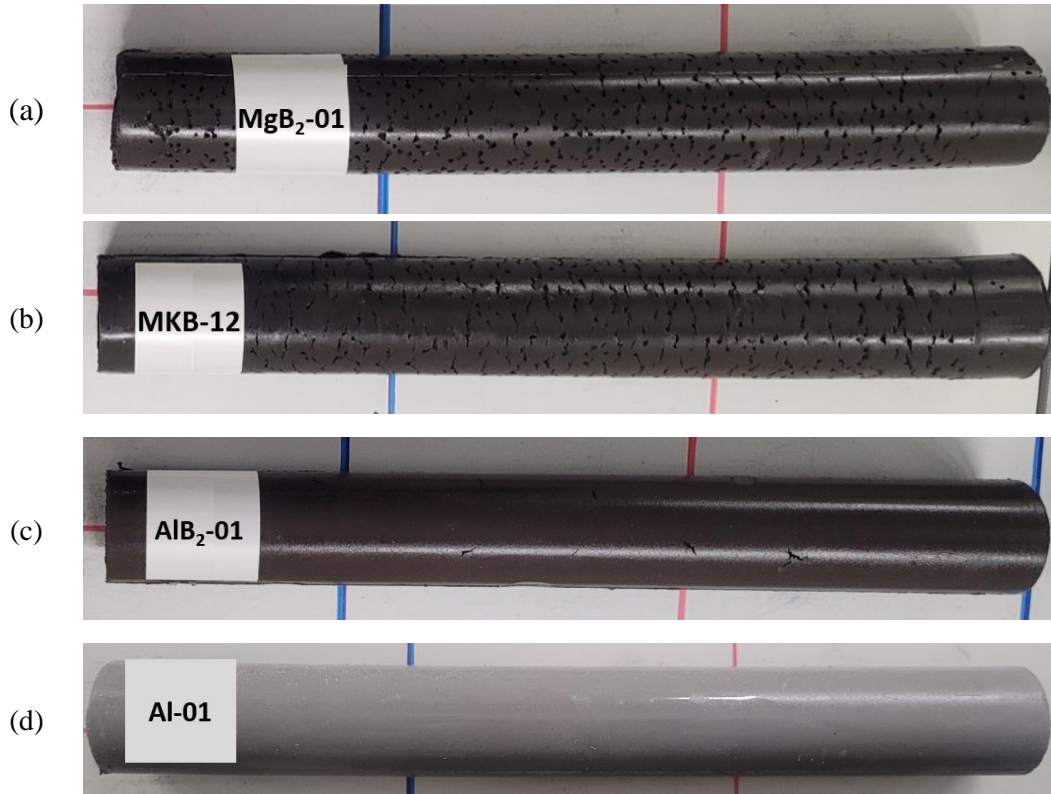
Kalorifik Enerji Analizi

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların kalorifik enerji analizi Şekil 3.12'de verilen izoperibol kalorimetre ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, analiz edilecek olan patlayıcı numunesinden $0,5 \pm 0,1$ g alınarak ortasına 1 mm çapında bir delik açılır. Numunenin ortasına açılan delikten 10 ± 1 cm uzunluğundaki ateşleme teli geçirilir. Analizin bundan sonrası, Madde 3.2.2’de verilen yöntemle gerçekleştirilir ve sonuç cihaz tarafından cal/g cinsinden raporlanır.

İnfilak Hızı Analizi

İnfilak hızı (ing. velocity of detonation, VOD), patlamanın başladığı noktada oluşan patlama dalgasının patlayıcı boyunca ilerleme hızına denmektedir. Tez kapsamında geliştirilen ve üretilen patlayıcıların infilak hızı analizi, Şekil 3.26’da verilen test düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Her bir patlayıcı, üretimi sonunda akışkan haldeyken çapı 34 mm yüksekliği ise 250 mm olan iki silindir kalıba doldurulur. Patlayıcı numuneleri kalıplar içerisinde kürlendirilir ve belirli bir sertliğe ulaştığında kalıplardan çıkarılır. Patlayıcıların infilak hızı test numuneleri Şekil 3.25’te gösterilmiştir.



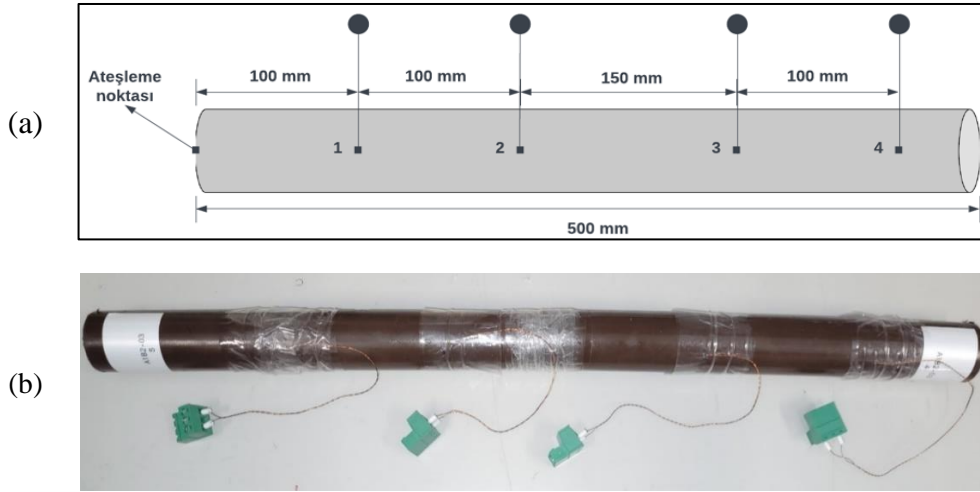
Şekil 3.25. (a) MgB₂-01 patlayıcısı, (b) MKB-12 patlayıcısı, (c) AlB₂-01 patlayıcısı, (d) Al-01 patlayıcı numuneleri

Her bir üretilen patlayıcı için kalıplarından çıkarılan 2 adet silindir patlayıcı numunesi, uçlarından birleştirilip bantlanarak 1 adet infilak hızı test numunesi oluşturulmuştur (Şekil 3.26).



Şekil 3.26. İnfilak hızı test numunesi

İnfilak hızı analizi öncesi, her bir test numunesinin ateşleme noktası seçilerek, ateşleme noktasından 100 mm, 200 mm, 350 mm ve 450 mm uzaklıklara matkap ucuyla 1 mm çapında 15 ± 5 mm derinliğinde delikler açılmış ve açılan deliklere bakır teller yerleştirilmiştir (Şekil 3.27). Teller arasındaki mesafeler ölçürek kayıt altına alınmıştır. Bakır tellerin osiloskop ile bağlantısı gerçekleştirilerek ateşleme öncesi son kontroller yapılmıştır. Ateşleme ucuna 10 g C4 patlayıcısı yerleştirilerek sabitlenmiştir. Osiloskop yöntemine ek olarak infilak hızı ölçüm probu da test kalemi üzerine sabitlenmiş ve test cihazı ile bağlantısı gerçekleştirilmiştir ve analiz başlatılmıştır.

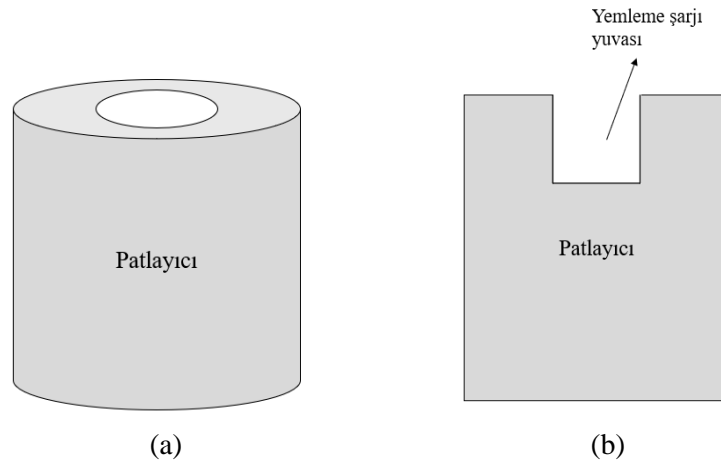


Şekil 3.27. (a) İnfilak hızı test düzeneği şeması (b) İnfilak hızı test düzeneği

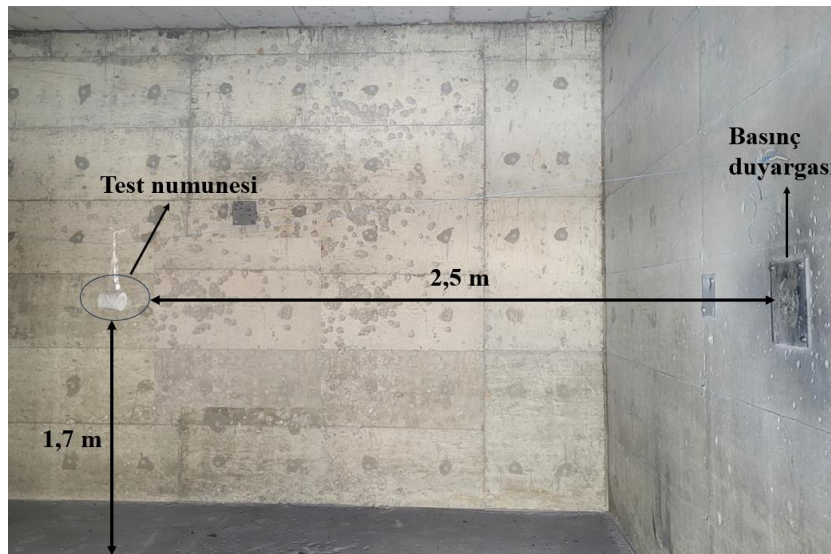
Kapalı Oda İnfilak Etkinliği Analizi

Kapalı oda infilak etkinliği testi ile patlayıcının patlama sonrası açığa çıkardığı şok dalgasının zamana bağlı basınç verileri grafiğe alınarak, grafikten elde edilen en yüksek basınç değeri bulunur, grafiğin altında kalan alanın hesabıyla da şok dalgasının meydana getirdiği darbe değeri elde edilir. Tez kapsamında geliştirilen ve üretilen patlayıcılar üretim sonunda kapalı oda infilak etkinliği testi için iç çapı $70,0 \pm 0,5$ mm, yüksekliği $85,0 \pm 0,5$ mm olan eşit hacimdeki kalıplara doldurulur. Kalıpların üstüne bir aparat takılarak patlayıcı yüzeyinden $25 \pm 0,1$ mm derinliğinde, $26 \pm 0,1$ mm çapında yemleme

şarjı yuvası açılır (Şekil 3.28). Kalıp içerisinde kürlenendirilen patlayıcılar, yeterli sertliğe ulaştığında kalıplardan çıkarılır. Test numuneleri testten önce tartılarak tartım sonuçları kaydedilir. Patlayıcının üzerindeki yemleme şarjı yuvasına 15 g C4 patlayıcısı yerleştirilir ve numune testin gerçekleştirileceği kapalı odaya alınır. Kapalı odadaki basınç duyargalarının ve ısı çiftlerinin veri toplama sistemi ile bağlantısı bulunmaktadır. C4 yerleştirilmiş test numunesi, uzman tarafından duyargaların tam karşısında ve patlama duyargaya doğru olacak şekilde yerden $1,7\pm 0,1$ m yüksekliğe ve duyargadan $2,5\pm 0,1$ m uzaklığa asılır (Şekil 3.29). Daha sonra uzman tarafından test numunesine elektrikli fünye bağlantısı yapılarak test numunesi ateşlenir ve her bir basınç duyargasından alınan şok dalgası basıncı verisinin zamana bağlı değişim grafikleri çıkarılır.



Şekil 3.28. (a) Kapalı oda infilak etkinliği test numunesi, (b) Test numunesinin kesit görünümü



Şekil 3.29. Kapalı oda infilak etkinliği test düzeneği

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, alüminyum katkı, polimer bağlı ve dökülebilir yüksek tahrip etkili patlayıcıların yerine kullanılacak ve daha iyi performans özellikleri gösterebilecek bor katkı yüksek tahrip etkili patlayıcıların geliştirilmesi ve üretilmesi amaçlanmıştır. Bu patlayıcıların içeriğinde katı bileşenler olarak enerjik dolgu malzemesi siklotetrametilen tetranitramin (HMX) ve metal yakıt olarak magnezyum kaplı bor, alüminyum ve metal borürler (AlB_2 , MgB_2 , AlB_{12}), sıvı bileşenler olarak bağlayıcı hidroksil sonlu polibütadien (HTPB), plastikleştirici isodesil pelargonat (IDP), katalizör trifenilbizmut (TPB) ve dibütildin dilaurat (DBTDL), ıslatma maddesi lesitin ve sertleştirici izoforon diizosiyanat (IPDI) yer almaktadır.

Tez çalışmasının ilk kısmında, referans ve geliştirilen patlayıcılarda katı bileşen olarak farklı ortalama tane boylarında kullanılan HMX'lerin ve metal/metaloit tozlarının karakterizasyon çalışmaları; fiziksel ve mekanik özellikleri (tane boyu dağılımı, gerçek yoğunluk, yığın yoğunluk, sıkıştırılmış yoğunluk, nemlilik ve SEM) ve HMX'ler için ayrıca performans özellikleri (kalorifik enerji) ölçülerek gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Tez çalışmasının daha sonraki aşamasında, içeriğindeki Sınıf 5 HMX'in Sınıf 1 HMX'e ağırlıkça oranı 2,5 olan ve metal yakıt olarak magnezyum kaplı borun (MKB) kullanıldığı ilk patlayıcı (MKB-01) üretilmiştir. Ancak üretilen MKB katkı patlayıcının üretim sonu viskozitesinin ve kürlenme hızının yüksek olmasından dolayı istenilen işlenebilirlik özelliklerinde olmadığı gözlenmiştir. MKB katkı patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesini etkileyen parametrelerden birinin, içeriğinde yer alan HMX'lerin farklı ortalama tane boyları ve bunların ağırlıkça birbirlerine oranları olduğu bilinmektedir. Kürlenme hızını etkileyen parametreler arasında ise patlayıcı içerisinde yer alan katalizör miktarının ve türünün olduğu bilinmektedir.

Patlayıcının üretim sonu viskozitesini düşürmek amacıyla diğer tüm bileşenler ve miktarları sabit tutularak MKB katkı patlayıcı içerisinde farklı ortalama tane boylarında kullanılan HMX'lerin (Sınıf 1 ($d_{50}=164\mu m$) ve Sınıf 5 ($d_{50}=24\mu m$)) ağırlıkça birbirlerine oranları değiştirilmiş, patlayıcı içerisinde farklı sınıflardaki HMX'ler (Sınıf 2 ($d_{50}=36\mu m$) /Sınıf 3 ($d_{50}=317\mu m$)) 0,5 oranında kullanılmıştır. Kürlenme hızını

düşürmek amacıyla ise patlayıcının içerdiği katalizör miktarı azaltılmış ve ayrı bir katalizör türü de denenmiştir. Sonuç olarak, MKB katkılı patlayıcının üretim sonu viskozitesi ve kurlenme hızı optimize edilerek işlenebilirlik sağlanmış ve üretilen patlayıcının karakterizasyonu, fiziksel ve mekanik özellikleri (akmazlık, nemlilik, gerçek yoğunluk, shore A sertlik, gerinim ve gerilim), ısıl özellikleri (ısı kapasitesi, ısıl iletkenlik katsayısı, ısıl genleşme katsayısı, vakum ısıl kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı), küçük ölçekli hassasiyet özellikleri (sürtünme hassasiyeti) ve performans özellikleri (kalorifik enerji, infilak hızı, şok basıncı ve darbe) ölçülerek gerçekleştirilmiş ve patlayıcının istenilen özelliklerde olduğu görülmüştür.

Tez çalışmasının son aşamasında, MKB katkılı patlayıcı formülasyonunda alüminyum ve metal borür (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12}) katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcılar da üretilmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu formülasyonda üretilen alüminyum katkılı patlayıcı referans olarak alınmıştır.

4.1. Dökülebilir Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcı Üretimlerinde Kullanılan Katı Malzemelerin Karakterizasyonu

Tez kapsamında geliştirilen ve üretilen yüksek tahrip etkili patlayıcıların içeriğinde katı malzeme olarak kullanılan HMX'lerin ve metal/metaloit tozlarının karakterizasyon çalışmaları; fiziksel özellikleri (tane boyu dağılımı, gerçek yoğunluk, yığın yoğunluk, sıkıştırılmış yoğunluk, nemlilik ve SEM) ve HMX'ler için ayrıca performans özellikleri (kalorifik enerji) ölçülerek gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

4.1.1. HMX'lerin Karakterizasyon Çalışmaları

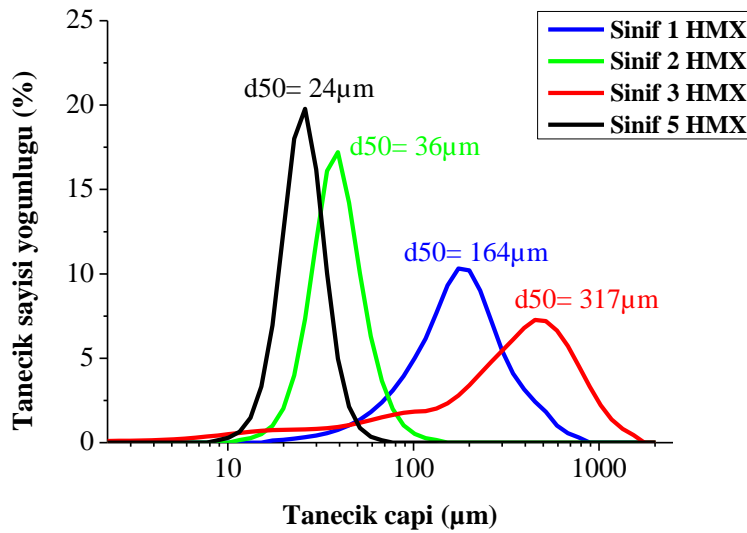
HMX'lerin Fiziksel Özellikleri

Tane Boyu Dağılımı

Yüksek tahrip etkili patlayıcılar, yüksek miktarda katı malzeme (enerjik dolgu malzemesi ve metal yakıt) içerirler. Katı malzemelerin farklı boyutlardaki tanecikleri içererek, geniş bir tane boyu dağılımına sahip olması istenilen bir özelliktir. Patlayıcı karışımı içerisinde daha küçük tanelerin daha büyük taneler arasındaki boşlukları doldurması, bu sayede paketleme yoğunluğunun (ing. packing density) artırılmasını ve dolayısıyla patlayıcının üretim sonu viskozitesinin azalmasını sağlamaktadır [77].

Tane boyu dağılım analizi ile ortalama tane boyu ve tane boyu dağılımı, tanecik sayısı yoğunluğunun tanecik çapıyla değişiminin fonksiyonu olarak verilen grafikten bulunmaktadır. Ortalama tane boyu (d_{50}), tanecik yoğunluğu eğrisinin en yüksek değere ulaştığı çapla ifade edilmektedir. Tane boyu dağılımının genişliği ise, ortalama tane boyundan boyut olarak farklı olan parçacıkların sayısını temsil etmektedir [78].

Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda enerjik dolgu malzemesi olarak kullanılan farklı ortalama tane boylarına sahip Sınıf 1, 2, 3 ve 5 HMX'lerin tane boyu dağılım grafikleri Şekil 4.1'de tanecik sayısı yoğunluğunun tanecik çapıyla değişiminin fonksiyonu olarak verilmiştir. Şekilden, Sınıf 1, 2, 3 ve 5 HMX'lerin ortalama tane boylarının sırasıyla $164\ \mu\text{m}$, $36\ \mu\text{m}$, $317\ \mu\text{m}$, $24\ \mu\text{m}$ olarak saptandığı gözlenmektedir. Yine aynı şekilden, HMX çiftlerinde görece ince taneli olan Sınıf 2 ve Sınıf 5 HMX birbirleri ile kıyaslandığında, Sınıf 2 HMX'in tane boyu dağılımının Sınıf 5 HMX'e göre daha geniş olduğu, görece kalın taneli olan Sınıf 1 ve Sınıf 3 HMX kıyaslandığında ise Sınıf 3 HMX'in tane boyu dağılımının Sınıf 1 HMX'e göre daha geniş olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin tane boyu dağılım grafikleri

Gerçek Yoğunluk, Yığın Yoğunluk ve Sıkıştırılmış Yoğunluk

Gerçek yoğunluk malzemenin ölçülen yoğunluğu olup, infilak hızı ve maksimum şok basıncı büyük ölçüde patlayıcının gerçek yoğunluğuna bağlı olduğundan, patlayıcı

karışımları içerisinde yüksek yoğunluklu enerjik dolgu malzemelerinin kullanımı önem kazanmaktadır.

Yığın yoğunluk, bir toz veya yığın malzemenin yoğunluğunu ifade etmektedir. Yığın yoğunluk, parçacıklar arası mesafeye ek olarak her bir parçacık içerisindeki gözenekleri de içermektedir.

Sıkıştırılmış yoğunluk, titreşime maruz bırakılarak hacmi azaltılmış toz malzemenin yoğunluğunu ifade etmektedir. Titreşime maruz kalan parçacıklar komşu parçacıklarla temasını kaybeder ve parçacıklar arasındaki sürtünme geçici olarak azalır. Bu sayede, ölçekli silindir içerisindeki toz malzemenin hacmi azalır. Küresel parçacıklara sahip bir toz malzemenin sıkıştırılmış yoğunluğu, düzensiz şekilli parçacıklara sahip bir toz malzemenin sıkıştırılmış yoğunluğundan daha yüksektir.

Sıkıştırılabilirlik (κ), enerjik dolgu malzemelerinin işlenmesinde önemli bir parametredir ve Eşitlik 4.1'den hesaplanır [16].

$$\kappa = \frac{\text{sıkıştırılmış yoğunluk} - \text{yığın yoğunluk}}{\text{sıkıştırılmış yoğunluk}} \quad \text{Eşitlik 4.1}$$

Polimer bağlı patlayıcılar içerisinde enerjik dolgu malzemeleri gibi tanecikli yapıya sahip malzemeler kullanılarak yüksek paketleme yoğunluklarının (ing. packing density) elde edilmesi için sıkıştırılabilirliğin anlaşılması özellikle önemlidir. Yüksek oranda sıkıştırılabilir malzemelerin, yığın ve sıkıştırılmış yoğunlukları arasındaki fark büyüktür ve bu malzemeler, zayıf akış ve işleme özelliklerine sahiptirler. Sıkıştırılabilirliği düşük olan malzemeler genellikle daha iyi akarlar.

Farklı ortalama tane boylarına sahip HMX'lerin gerçek yoğunluk, yığın yoğunluk, sıkıştırılmış yoğunluk ve Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanan sıkıştırılabilirlik değerleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelgeden görüldüğü üzere, HMX'lerin gerçek yoğunlukları arasında önemli bir fark görülmemektedir. Bu sayede, yüksek tahrip etkili patlayıcılarda farklı sınıflardaki

HMX'ler birbirleri yerine kullanıldığında, patlayıcılarda HMX'lerin gerçek yoğunluklarından kaynaklı bir performans farkı görülmeyeceği öngörülmektedir.

Toz malzemenin sıkıştırılabilirliği azaldıkça daha iyi akabilme özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Sınıf 2 HMX ($d_{50}=36 \mu\text{m}$) & Sınıf 3 HMX ($d_{50}=317 \mu\text{m}$) çiftinin, Sınıf 1 HMX ($d_{50}=164 \mu\text{m}$) & Sınıf 5 HMX ($d_{50}=24 \mu\text{m}$) çiftinden daha düşük sıkıştırılabilirliğe sahip olmasından dolayı, kullanıldıkları MKB katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcının üretiminde daha düşük üretim sonu başlangıç viskozitesine sahip olması beklenir.

Yine aynı çizelgeden, HMX'lerin yığın ve sıkıştırılmış yoğunlukları ile sıkıştırılabilirlik değerleri karşılaştırıldığında, ortalama tane boyu arttıkça HMX'lerin yığın ve sıkıştırılmış yoğunluklarının arttığı, sıkıştırılabilirliklerinin ise azaldığı görülmektedir. Bu durum HMX'lerin paketleme yoğunluğunu (ing. packing density) arttırarak HMX'lerin içerisinde bulunduğu polimer matriste daha iyi akmasını sağlamıştır. Böylece patlayıcının üretim sonu viskozitesi düşecektir. Ayrıca, Şekil 4.2'de bulunan SEM görüntülerinden yola çıkılarak Sınıf 2 HMX'in ($d_{50}=36 \mu\text{m}$) Sınıf 5 HMX'e ($d_{50}=24 \mu\text{m}$) göre, Sınıf 3 HMX'in ($d_{50}=317 \mu\text{m}$) ise Sınıf 1 HMX'e ($d_{50}=164 \mu\text{m}$) göre daha küresel yapıda olduğu söylenebilir. Buna göre, patlayıcı karışımlarında daha küresel ve daha iyi paketlenmiş katı malzemeleri ıslatmak için daha az polimer matrise ihtiyaç duyulduğundan, patlayıcı karışımında serbest halde bulunan polimer matris artacak ve patlayıcının üretim sonu viskozitesi düşecektir.

Çizelge 4.1. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin gerçek yoğunluklarının, yığın yoğunluklarının, sıkıştırılmış yoğunluklarının ve sıkıştırılabilirlik değerlerinin karşılaştırılması

Özellikler HMX	Ortalama Tane Boyu (d50) (μm)	Gerçek yoğunluk (g/cm^3)	Yığın Yoğunluk (g/cm^3)	Sıkıştırılmış Yoğunluk (g/cm^3)	κ
Sınıf 5 HMX	24	1,849	0,544	0,990	0,451
Sınıf 2 HMX	36	1,889	0,710	1,069	0,336
Sınıf 1 HMX	164	1,898	0,839	1,096	0,234
Sınıf 3 HMX	317	1,869	1,054	1,255	0,160

Nemlilik

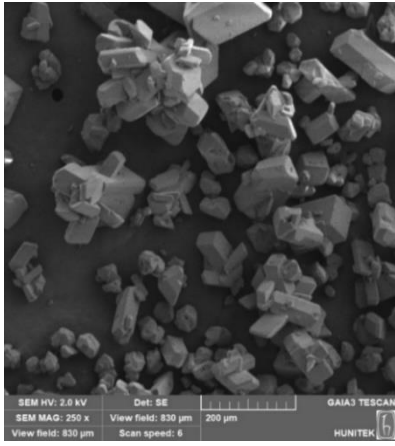
HTPB/IPDI bazlı bir poliüretan sistemine sahip dökülebilir polimer bağlı patlayıcı karışımının nem değerinin, patlayıcı içerisinde sertleştirici olarak kullanılan IPDI'nin -NCO gruplarının, bağlayıcı olarak kullanılan HTPB'nin -OH grupları yerine öncelikle karışımdaki su moleküllerinin -OH grupları ile reaksiyona girmesini engellemek için % 0,05'ten düşük olması gerektiği bilinmektedir [42]. Dolayısıyla patlayıcı üretiminde kullanılan HMX'lerin nemliliklerinin olabildiğince düşük olması gerekmektedir. Çizelge 4.2'de farklı ortalama tane boylarına sahip HMX'lerin nemlilik değerleri sunulmuştur. Çizelgeden çalışılan tüm HMX'lerin nem değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin % nemliliklerinin karşılaştırılması

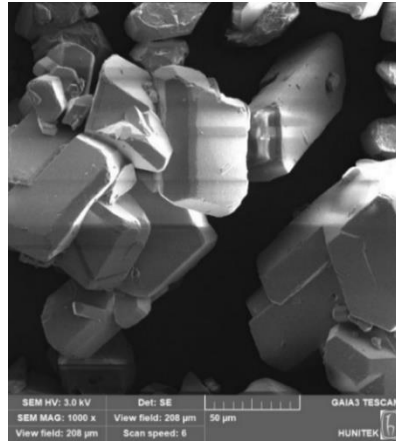
HMX	Ortalama Tane Boyu (d50) (μm)	% Nemlilik
Sınıf 5 HMX	24	0,012
Sınıf 2 HMX	36	0,012
Sınıf 1 HMX	164	0,010
Sınıf 3 HMX	317	0,011

SEM

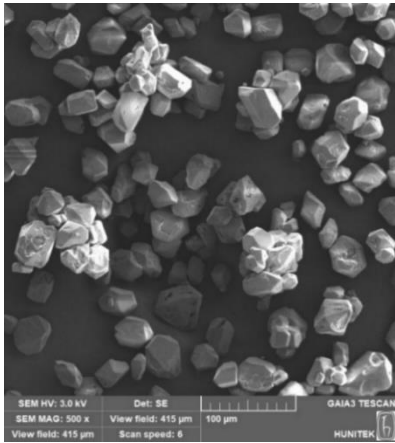
SEM analizi ile taneciklerin yüzey morfolojisi, tanecik boyutları ve şekilleri incelenebilmektedir. Katı malzemelerin morfolojisi üzerine yapılan araştırmalar, dökülebilir patlayıcı formülasyonunda köşeli taneciklere sahip katılar yerine küresel taneciklere sahip katıların kullanılmasının patlayıcı viskozitesini azalttığını göstermiştir [11]. Tez çalışmasında geliştirilen yüksek tahrip etkili patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin SEM analiz sonuçları Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekilden ortalama tane boyu küçük olan HMX'lerin (Sınıf 2 ($d_{50}=36\mu\text{m}$) ve Sınıf 5 ($d_{50}=24\mu\text{m}$)) daha küresel yapıda, ortalama tane boyu daha büyük olan HMX'lerin ise (Sınıf 1 ($d_{50}=164\mu\text{m}$) ve Sınıf 3 ($d_{50}=317\mu\text{m}$)) daha köşeli yapıda oldukları görülmektedir.



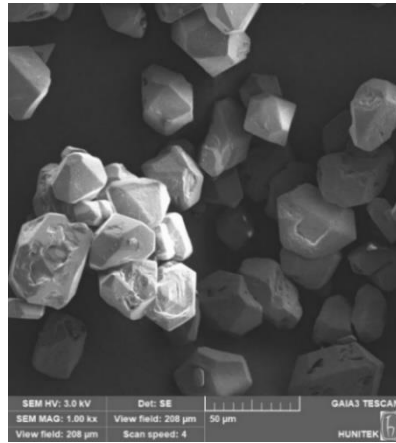
(a)



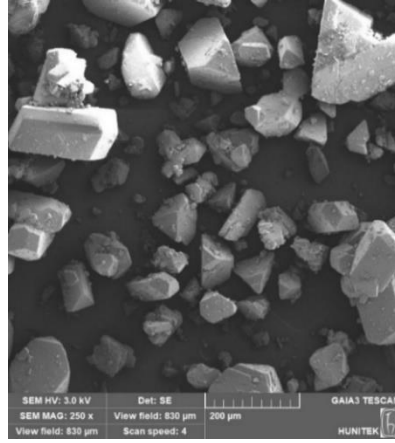
(b)



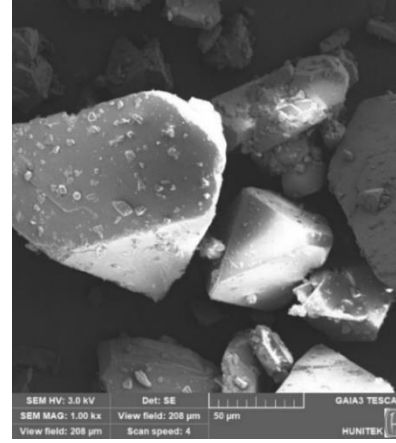
(c)



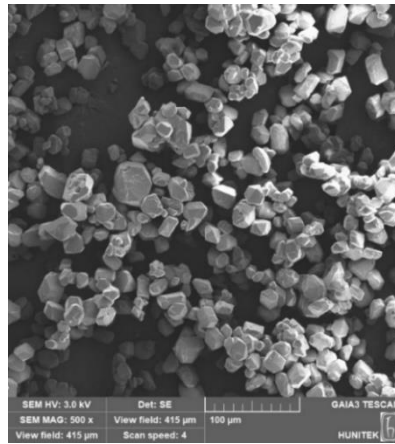
(d)



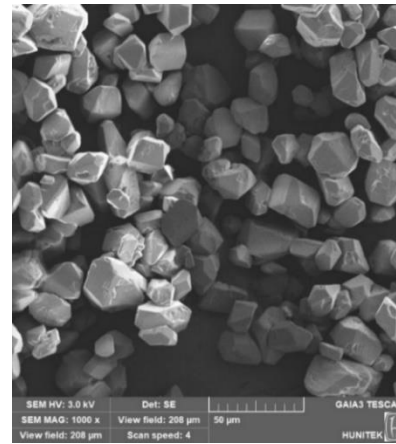
(e)



(f)



(g)



(h)

Şekil 4.2. Sınıf 1 HMX'in 250x (a) ve 1kx (b) büyütme oranlarında, Sınıf 2 HMX'in 500x (c) ve 1kx (d) büyütme oranlarında, Sınıf 3 HMX'in 250x (e) ve 1kx (f) büyütme oranlarında ve Sınıf 5 HMX'in 500x (g) ve 1kx (h) büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

HMX'lerin Performans Özellikleri

Kalorifik Enerji

Patlayıcıların kalorifik değeri, patlayıcının performansı ile doğrudan ilişkilidir ve mümkün olduğunca yüksek olması istenir. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin ölçülen kalorifik enerji değerleri Çizelge 4.3'te karşılaştırılmıştır.

Çizelgeden çalışılan tüm HMX'lerin kalorifik enerji değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan HMX'lerin ölçülen kalorifik enerji değerlerinin karşılaştırılması

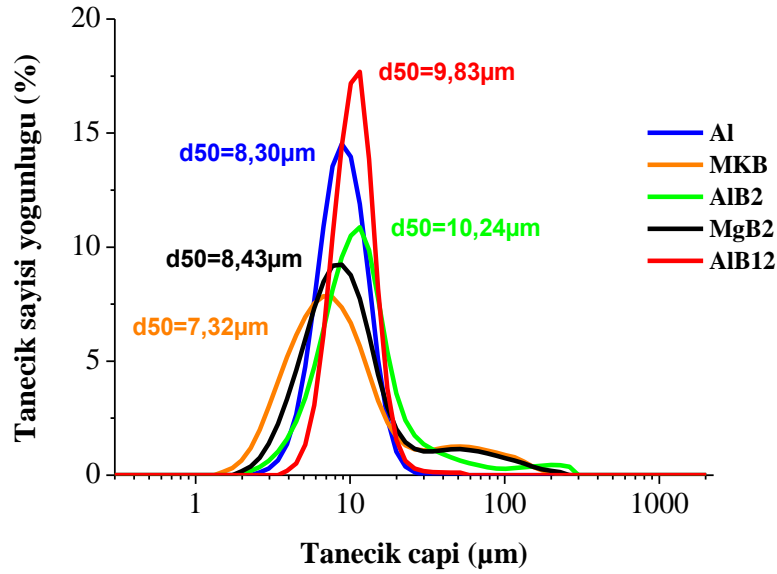
HMX	Ortalama Tane Boyu (d50) (μm)	Kalorifik Enerji (cal/g)
Sınıf 5 HMX	24	2263 \pm 10
Sınıf 2 HMX	36	2253 \pm 10
Sınıf 1 HMX	164	2252 \pm 10
Sınıf 3 HMX	317	2255 \pm 10

4.1.2. Metal/Metaloit Tozlarının Karakterizasyon Çalışmaları

Metal/Metaloit Tozlarının Fiziksel Özellikleri

Tane Boyu Dağılımı

Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda metal yakıt olarak kullanılan alüminyum (Al), magnezyum kaplı bor (MKB) ve metal borürlerin (AlB_2 , MgB_2 , AlB_{12}) tane boyu dağılım grafikleri Şekil 4.3'te tanecik sayısı yoğunluğunun tanecik çapıyla değişiminin fonksiyonu olarak verilmiştir. Şekilden, Al, MKB, AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12} 'nin ortalama tane boylarının sırasıyla 8,30 μm , 7,32 μm , 10,24 μm , 8,43 μm , 9,83 μm olarak saptandığı görülmektedir. Patlayıcı içerisinde geniş tane boyu dağılımına sahip katı malzemelerin kullanılmasıyla patlayıcı içerisindeki paketleme yoğunluğu artmakta, patlayıcının üretim sonu viskozitesi ise azalmaktadır. Yine aynı şekilden, alüminyumun en dar tane boyu dağılımına sahip olduğu, tane boyu dağılımının AlB_{12} , MKB, MgB_2 ve AlB_2 için sırasıyla arttığı görülmektedir.



Şekil 4.3. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan metal/metaloitlerin tane boyu dağılım grafikleri

Gerçek Yoğunluk, Yığın Yoğunluk ve Sıkıştırılmış Yoğunluk

Metal/metaloit tozlarının gerçek yoğunluk, yığın yoğunluk, sıkıştırılmış yoğunluk ve Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanan sıkıştırılabilirlik değerleri Çizelge 4.4’te sunulmuştur.

İnfilak hızı ve maksimum şok basıncı büyük ölçüde patlayıcı yoğunluğuna bağlı olduğundan patlayıcı karışımları içerisinde yüksek yoğunluklu metal yakıtların kullanımı tercih edilmektedir. Çizelgeden en yüksek gerçek yoğunluk değerine sahip olanın AlB₂ olduğu, sonra sırasıyla Al, MgB₂, AlB₁₂ ve MKB’nin geldiği görülmektedir.

Küresel taneciklere sahip bir toz malzemenin sıkıştırılmış yoğunluğunun, düzensiz şekilli taneciklere sahip bir toz malzemenin sıkıştırılmış yoğunluğundan daha yüksek olduğu bilinmektedir. Patlayıcı içerisinde sıkıştırılmış yoğunluğu yüksek katı malzemelerin kullanılmasının malzemenin paketleme yoğunluğunu (ing. packing density) arttırdığı ve patlayıcı viskozitesini düşürdüğü bilinmektedir [79]. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda metal yakıt olarak kullanılan metal/metaloit ve metal borür tozlarının Çizelge 4.4’te yer alan sıkıştırılmış yoğunluk değerlerine bakıldığında, alüminyumun en yüksek, MKB’nin en düşük sıkıştırılmış yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir.

Sıkıştırılabilirliği düşük olan malzemelerin genellikle daha iyi akabildiği bilinmektedir [16]. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda metal yakıt olarak kullanılan

metal/metaloit ve metal borür tozlarının Çizelge 4.4'te yer alan sıkıştırılabilirlik değerlerine bakıldığında Al'nin en düşük, AlB₁₂'nin en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan metal/metaloit tozlarının gerçek yoğunluklarının, yığın yoğunluklarının, sıkıştırılmış yoğunluklarının ve sıkıştırılabilirlik değerlerinin karşılaştırılması

Özellikler Metal/Metaloit	Ortalama Tane Boyu (d50) (µm)	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Yığın Yoğunluk (g/cm ³)	Sıkıştırılmış Yoğunluk (g/cm ³)	κ
MKB	7,32	2,447	0,502	0,870	0,423
Al (Referans)	8,30	2,703	1,073	1,500	0,285
MgB ₂	8,43	2,607	0,465	0,876	0,469
AlB ₁₂	9,83	2,592	0,457	0,907	0,496
AlB ₂	10,24	2,778	0,526	0,962	0,453

Nemlilik

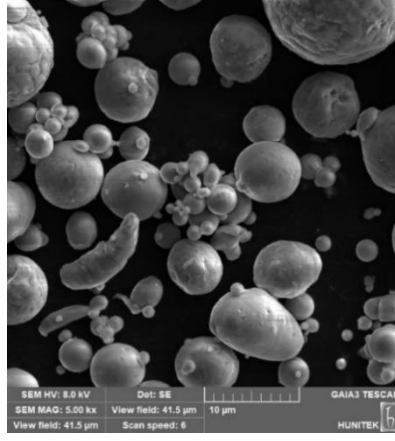
Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda metal yakıt olarak kullanılan metal/metaloit tozlarının nemlilik değerlerine Çizelge 4.5'te yer verilmiştir. Alüminyumun en düşük nemlilik değerine, MKB'nin ise en yüksek nemlilik değerine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.5. Tez çalışmasında geliştirilen patlayıcılarda kullanılan metal/metaloit tozlarının % nemliliklerinin karşılaştırılması

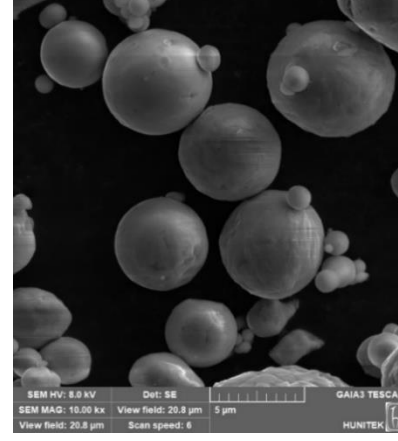
Metal/Metaloit Tozları	Ortalama Tane Boyu (d50) (µm)	% Nemlilik
MKB	7,32	0,302
Al (Referans)	8,30	0,030
MgB ₂	8,43	0,281
AlB ₁₂	9,83	0,193
AlB ₂	10,24	0,130

SEM

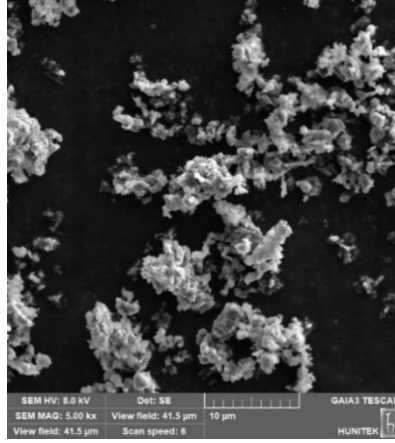
Tez çalışmasında geliştirilen yüksek tahrip etkili patlayıcılarda kullanılan metal/metaloid tozlarının SEM analiz sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekilden, alüminyumun diğerlerine göre küreselliğinin daha yüksek ve yüzey pürüzlüğünün daha düşük olduğu görülmektedir.



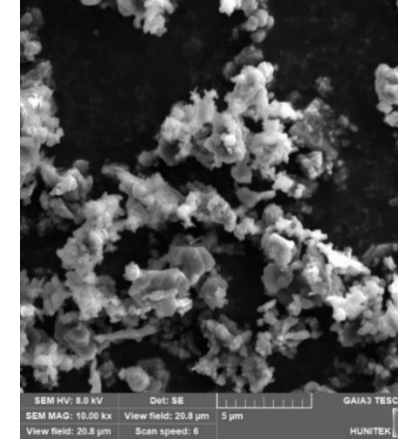
(a)



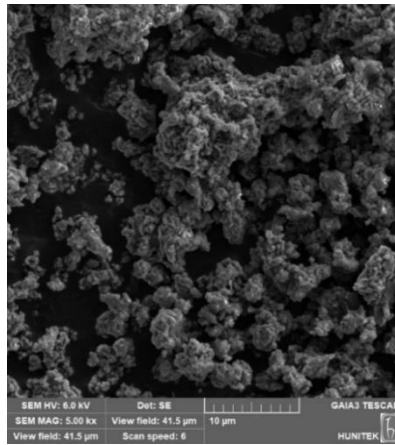
(b)



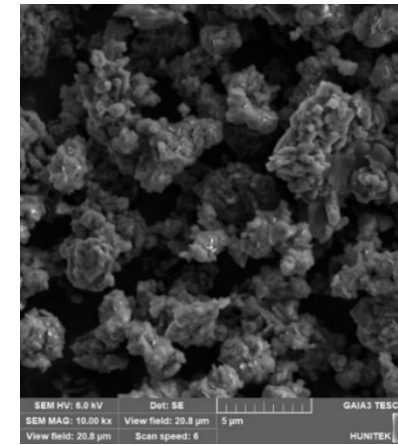
(c)



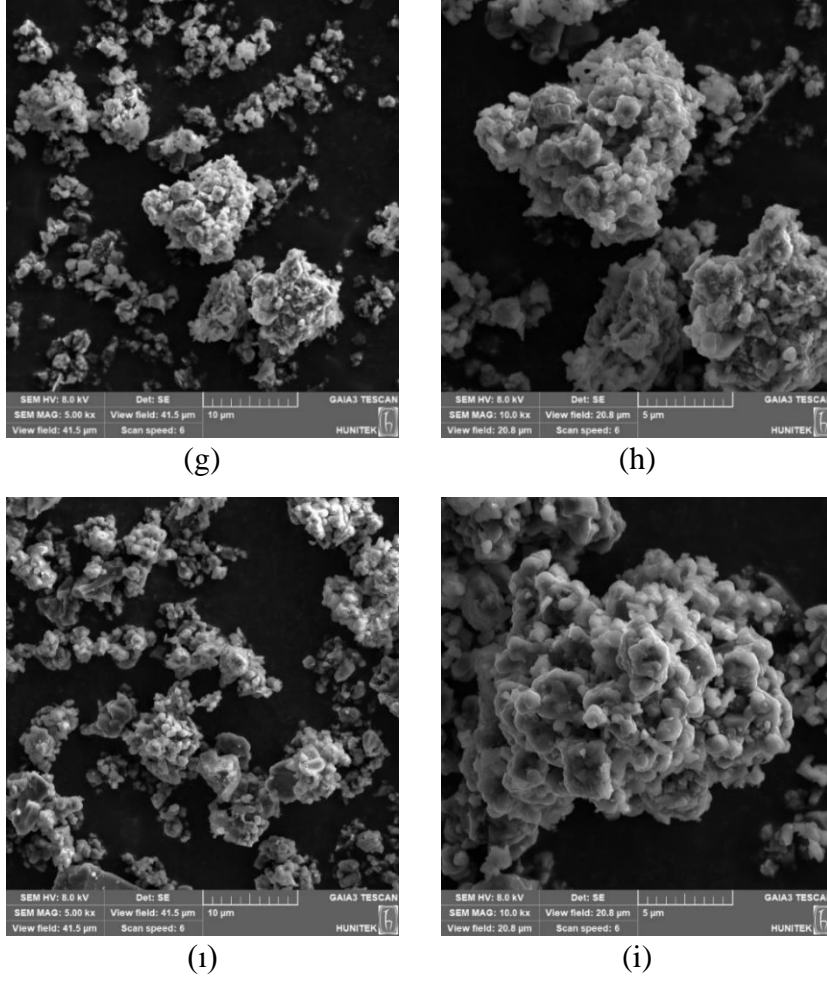
(d)



(e)



(f)



Şekil 4.4. Sırasıyla Al (a, b), AlB_2 (c, d), MgB_2 (e, f), MKB (g, h) ve AlB_{12} (i, j) tozlarının sırasıyla 5kx ve 10kx büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

4.2. MKB Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Optimizasyonu ve Karakterizasyonu

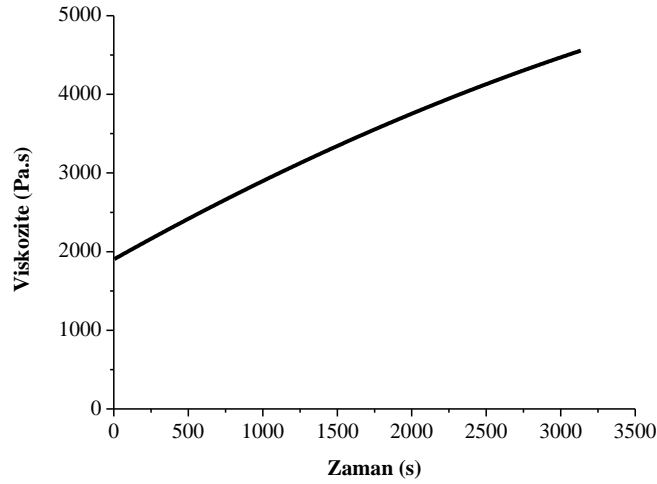
4.2.1. MKB Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının Optimizasyon Çalışmaları

Tez çalışmasında, ilk üretilen MKB katkılı patlayıcının üretim sonu viskozitesinin (akmazlık) ve kürlenme (sertleşme) hızının (patlayıcı viskozitesinin zamana bağlı değişiminin) oldukça yüksek olduğu ve patlayıcı karışımının dökülebilirlik özelliğinin olmadığı gözlenmiştir. Bu durumda, patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesinin ve kürlenme hızının optimize edilmesi gerekmiştir.

Üretim Sonu Başlangıç Viskozitesinin Optimizasyonu

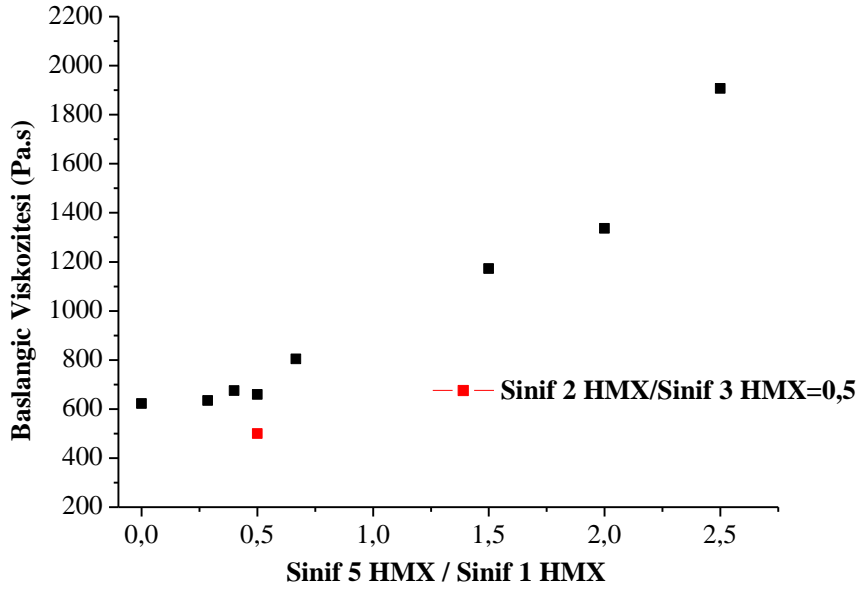
Amorf borun yüzeyinde bulunan bor oksit (B_2O_3) tabakası neme karşı duyarlıdır ve nemle borik asite (H_3BO_3) dönüşür. B_2O_3 / H_3BO_3 ile patlayıcılarda bağlayıcı olarak kullanılan HTPB'nin hidroksil fonksiyonel grubunun (-OH) reaksiyonu sonucu çapraz bağlanma

oluşumuyla patlayıcı viskozitesinin hızlı bir şekilde arttığı ve patlayıcının işlenebilirliğinin düştüğü bilinmektedir. Amorf borun tek başına kullanımındaki bu problemin önüne geçmek için borun, magnezyum gibi metallerle kaplanarak kullanımı tercih edilmektedir. Tez çalışmasında ilk üretilen patlayıcıda metal yakıt olarak magnezyum kaplı bor (MKB) kullanılmıştır. HMX'leri Sınıf 5 ($d_{50}=24\mu\text{m}$) /Sınıf 1 ($d_{50}=164\mu\text{m}$)=2,5 oranında içeren ve bu formülasyonda ilk üretilen MKB katkılı patlayıcının (MKB-01) üretim sonu başlangıç viskozitesinin ve kurlenme hızının (patlayıcı viskozitesinin zamana bağlı değişiminin) oldukça yüksek olduğu ve işlenebilirlik özelliğinin bulunmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.5). Bunun nedeninin, MKB içerisindeki amorf borun magnezyum ile homojen bir şekilde kaplanamamasının sonucu olarak amorf borun, HTPB ile temas etmesi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.5. MKB-01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi

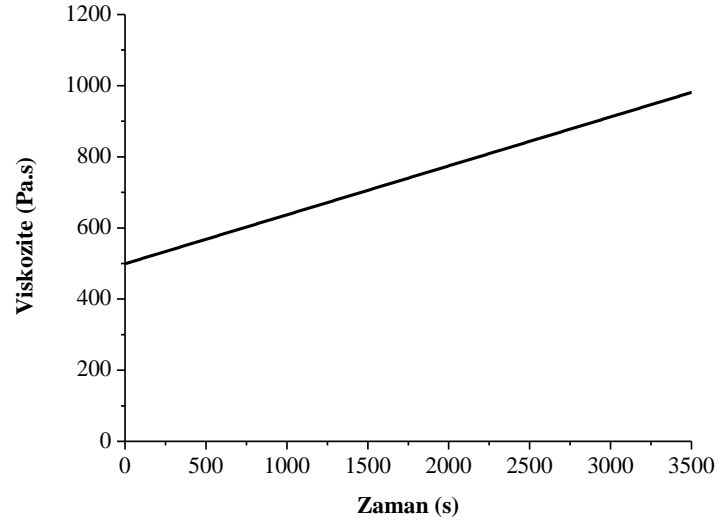
MKB katkılı patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesini düşürmek için yapısında yer alan Sınıf 5 ($d_{50}=24\mu\text{m}$)/Sınıf 1 ($d_{50}=164\mu\text{m}$)'lerin ağırlıkça oranı 2,5 ile 0 arasında değiştirilerek üretilen patlayıcıların üretim sonu başlangıç viskoziteleri ölçülmüş ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden, Sınıf 5 ($d_{50}=24\mu\text{m}$)/Sınıf 1 ($d_{50}=164\mu\text{m}$) oranı azaldıkça üretim sonu başlangıç viskozitesinin azaldığı ancak istenilen değere (~ 500 Pa.s) düşülemediği gözlenmiştir. Bu durumda, MKB katkılı patlayıcıda Sınıf 5 ve Sınıf 1 HMX'ler yerine Sınıf 2 ($d_{50}=36\mu\text{m}$) ve Sınıf 3 HMX'ler ($d_{50}=317\mu\text{m}$) ağırlıkça 0,5 oranında kullanılmış ve bu patlayıcının (MKB-09) üretim sonu başlangıç viskozitesinin 500 Pa.s'ye düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.6). Bu nedenle, çalışmanın devamında geliştirilecek ve üretilecek olan patlayıcılarda Sınıf 2 ($d_{50}=36\mu\text{m}$)/Sınıf 3 HMX ($d_{50}=317\mu\text{m}$) oranının 0,5 olarak kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.6. MKB katkılı patlayıcıda yer alan Sınıf 5 ($d_{50}=24\mu\text{m}$)/Sınıf 1 HMX ($d_{50}=164\mu\text{m}$) oranının ve Sınıf 2 ($d_{50}=36\mu\text{m}$)/Sınıf 3 ($d_{50}=317\mu\text{m}$) =0,5 oranındaki HMX karışımının üretim sonu başlangıç viskozitesine etkisi

Kürlenme Hızı Optimizasyonu

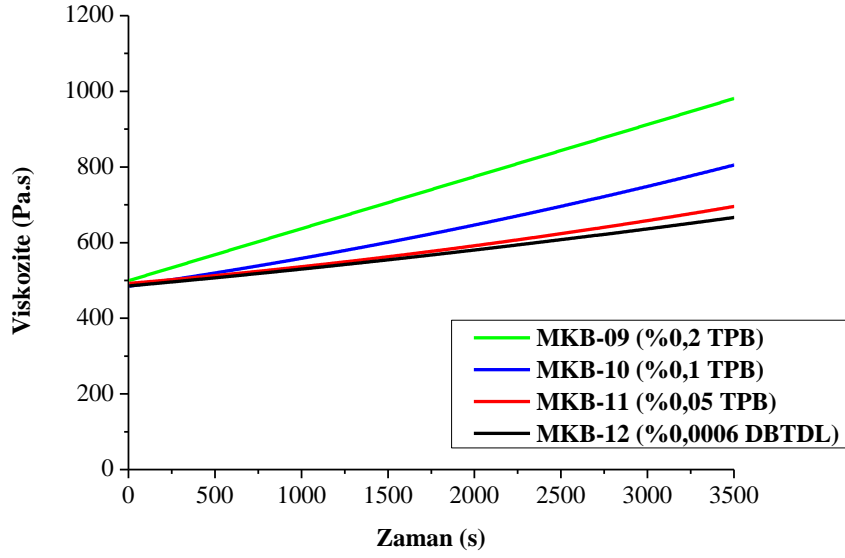
MKB-09 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir, bu grafiğin eğiminden kürlenme hızı $0,1376 \text{ Pa}\cdot\text{s/s}$ bulunmuştur. Her ne kadar şekilden patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesinin istenilen değer aralığına düştüğü gözlene de kürlenme hızının (patlayıcı viskozitesinin zamana bağlı değişiminin) hala oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Kürlenme hızının büyüklüğünü etkileyen en önemli parametre patlayıcıdaki katalizör miktarı ve türüdür.



Şekil 4.7. MKB-09 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi

MKB-09 patlayıcısı katalizör olarak ağırlıkça %0,2 trifenil bizmut (TPB) içermektedir. Öncelikle, geliştirilen ve üretilen patlayıcılarda bu katalizörün miktarı azaltılarak ağırlıkça %0,1 (MKB-10) ve %0,05 (MKB-11) oranlarında kullanılmış ve elde edilen üretim sonu viskozitelerinin zamana bağlı değişim eğrileri Şekil 4.8’de, bu eğrilerden elde edilen kürlenme hızları ise Çizelge 4.6’da verilmiştir. Patlayıcının kürlenme hızını daha da azaltmak amacıyla, patlayıcıda TPB yerine ağırlıkça %0,0006 oranında dibütülin dilaurat (DBTDL) katalizör kullanılmıştır (MKB-12). Şekilden ve çizelgeden, MKB-12 patlayıcısının üretiminde kullanılan DBTDL katalizörünün patlayıcının kürlenme hızını daha da düşürdüğü görülmektedir.

Sonuç olarak hem üretim sonu başlangıç viskozitesinin hem de kürlenme hızının optimize edildiği MKB-12 patlayıcısının formülasyonu optimum formülasyon olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. MKB katkıli patlayıcıda a. katalizör olarak kullanılan TPB'nin ağırlıkça oranındaki değişimine; b. katalizör türüne (% DBTDL = 0,0006) bağlı olarak patlayıcıların üretim sonu viskozitelerinin zamanla değişimleri

Çizelge 4.6. Üretilen MKB katkıli patlayıcılarda katalizör olarak kullanılan TPB'nin ağırlıkça farklı oranlarında ve DBTDL'nin katalizör olarak kullanıldığı durumda elde edilen kürlenme hızlarının karşılaştırılması

Üretilen Patlayıcılar	Katalizör Türü	Katalizörün Ağırlıkça Oranı (%)	Kürlenme Hızı (Pa·s/s)
MKB-09	TPB	0,2	0,1376
MKB-10	TPB	0,1	0,0915
MKB-11	TPB	0,05	0,0689
MKB-12	DBTDL	0,0006	0,0575

4.2.2. MKB Katkıli Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının Karakterizasyon Çalışmaları

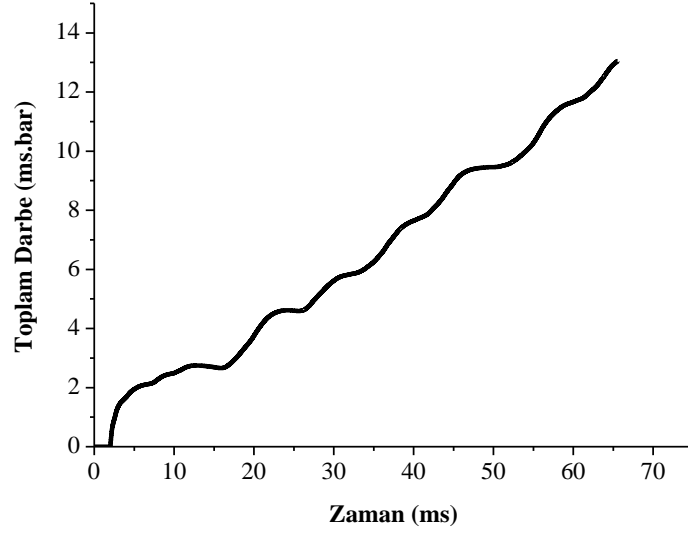
Üretim sonu başlangıç viskozitesi ve kürlenme hızı optimize edilen MKB katkıli patlayıcının karakterizasyon çalışmalarıyla bulunan özellikleri Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Çizelgeden optimize edilen formülasyonda üretilen MKB-12 patlayıcısının askeri standartlarda istenilen 20 Shore A sertlik kriterini karşıladığı, patlayıcıların bileşenlerinin birbirleriyle uyumluluğunu belirlenmesi için kullanılan vakum ısıtıl

kararlılık analizinde açığa çıkan gaz miktarının izin verilen en yüksek değerden (0,5 cm³/g) düşük olduğu, patlayıcının tetiklendiği sürtünme kuvvetinin 360 N'dan yüksek olduğu ve patlayıcının nem değerinin izin verilen en yüksek değerden (%0,05) düşük olduğu görülmektedir. MKB-12 patlayıcısının üretiminde oldukça çatlaklı ve boşluklu yapılarla karşılaşmış ve bu nedenle bu patlayıcıların en yüksek yük noktasındaki gerinim ve gerilim değerleri ölçülememiştir.

Çizelge 4.7. MKB katkılı patlayıcının özellikleri

MKB-12	Özellikler		
Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Nemlilik, %		0,035
	Gerçek Yoğunluk, g/cm ³		1,68 ± 0,01
	Sertlik, Shore A		5. gün: 41 ± 1
	Tek Eksenli Çekme Testi	Gerinim, % Gerilim, MPa	-
Isıl Özellikler	Isı Kapasitesi, J/(g.°C) (30-130°C)		1,198-1,440 (±2%)
	Isıl İletkenlik Katsayısı, W/m.K		0,942 (±5%)
	Isıl Genleşme Katsayısı (µm/m.°C) (-60°C - 90°C)		69,05-350,67
	VTS, cm ³ /g		0,43 ± 0,02
	Camsı Geçiş Sıcaklığı, °C	Tg (kısıtlı alan)	-5,46 ± 1
		Tg (kısıtsız alan)	-73,75 ± 1
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı, °C		250 ± 3	
Küçük Ölçekli Hassasiyet Özellikleri	Sürtünme Hassasiyeti, N		>360
Performans Özellikleri	Kalorifik Enerji, cal/g		4702 ± 10
	İnfilak Hızı, m/s		6552 ± 100
	Maksimum Şok Basıncı, bar		3,2 ± 0,1
	Toplam Darbe, ms.bar		Şekil 4.9

MKB-12 patlayıcısının performans özelliklerinden toplam darbenin zamana bağlı değişimi Şekil 4.9'da verilmiştir.



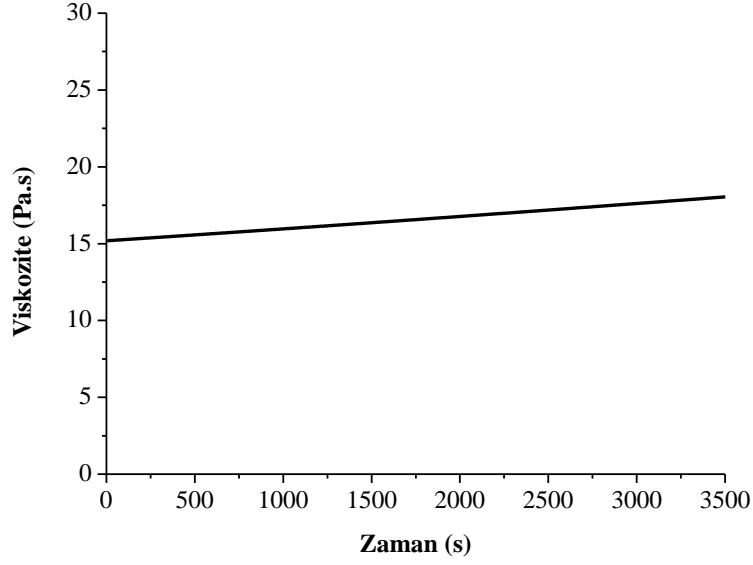
Şekil 4.9. MKB-12 patlayıcısının toplam darbe-zaman grafiği

4.3. Alüminyum ve Metal Borür Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcıların Karakterizasyonu

Optimize edilen MKB-12 patlayıcısının formülasyonunda, MKB yerine alüminyum (referans) ve metal borürler (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12}) kullanılarak yüksek tahrip etkili patlayıcılar üretilmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.3.1. Alüminyum Katkılı Referans Olarak Tanımlanan Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının (Al-01) Karakterizasyon Çalışmaları

Referans olarak tanımlanan Al-01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamanla değişim grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekilden, patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesinin istenilen $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ değerinden oldukça düşük olduğu gözlenmektedir. Yine aynı şekilden, doğrunun bu eğimden $8,47 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s/s}$ olarak hesaplanan kürlenme hızının yine oldukça düşük olduğu görülmektedir.



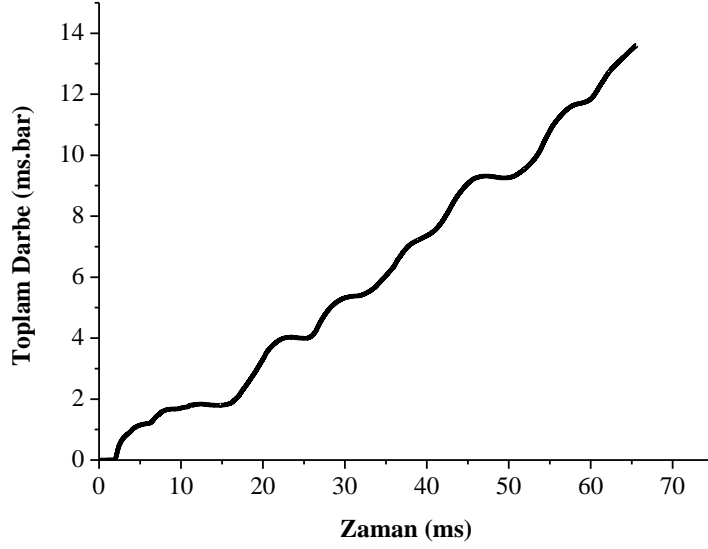
Şekil 4.10. Referans olarak tanımlanan Al-01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamanla değişimi

Alüminyum katkılı patlayıcının karakterizasyon çalışmalarıyla bulunan özellikleri Çizelge 4.8’de sunulmuştur. Çizelgeden optimize edilen formülasyonda üretilen Al-01 patlayıcısının askeri standartlarda istenilen 20 Shore A sertlik kriterini karşıladığı, patlayıcıların bileşenlerinin birbirleriyle uyumluluğunu belirlenmesi için kullanılan vakum ısı kararlılık analizinde açığa çıkan gaz miktarının izin verilen en yüksek değerden ($0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$) oldukça düşük olduğu, patlayıcının tetiklendiği sürtünme kuvvetinin 360 N’dan yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.8. Alüminyum katkılı referans patlayıcının özellikleri

Al-01	Özellikler		
Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Gerçek Yoğunluk, g/cm ³	1,72 ± 0,01	
	Sertlik, Shore A (55°C)	26.gün: 20 ± 1	
	Tek Eksenli Çekme Testi	Gerinim, % 36 ± 2	
		Gerilim, MPa 0,38 ± 0,01	
Isıl Özellikler	Isı Kapasitesi, J/(g.°C) (60°C – 130°C)	0,872 - 1,163 (±2%)	
	Isıl İletkenlik Katsayısı, W/m.K	0,800 (±5%)	
	Isıl Genleşme Katsayısı (µm/m.°C) (-60°C - 90°C)	126,66-120,43	
	VTS, cm ³ /g	0,05 ± 0,02	
	Camsı Geçiş Sıcaklığı, °C	Tg (kısıtlı alan)	-17 ± 1
		Tg (kısıtsız alan)	-74 ± 1
	Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı, °C	249 ± 3	
Küçük Ölçekli Hassasiyet Özellikleri	Sürtünme Hassasiyeti, N	>360	
Performans Özellikleri	Kalorifik Enerji, cal/g	3506 ± 10	
	İnfilak Hızı, m/s	6753 ± 100	
	Maksimum Şok Basıncı, bar	1,5 ± 0,1	
	Toplam Darbe, ms.bar	Şekil 4.11	

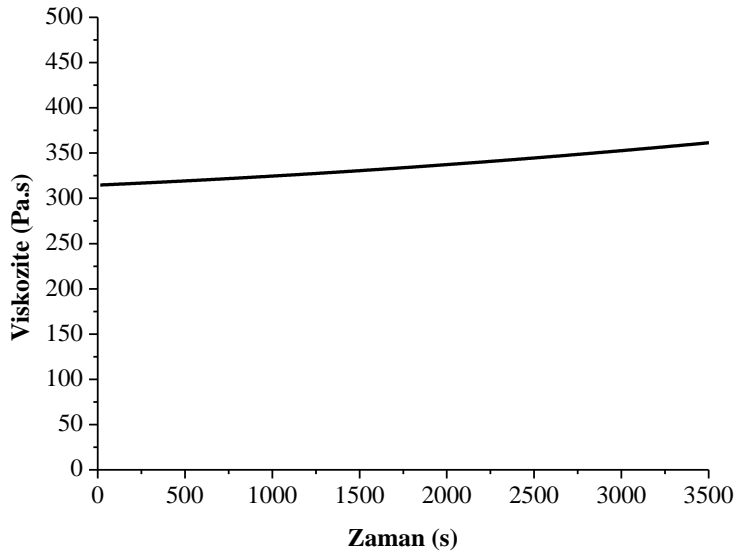
Al-01 referans patlayıcının performans özelliklerinden toplam darbenin zamana bağlı değişimi Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Al-01 referans patlayıcısının toplam darbe-zaman grafiği

4.3.2. AlB₂ Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının Karakterizasyon Çalışmaları

Tez çalışmasında geliştirilen ve optimum formülasyonda üretilen AlB₂ katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcının (AlB₂-01) üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.12’de, diğer özellikleri ise Çizelge 4.9’de sunulmuştur. Şekilden, patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesinin 500 Pa·s’den çok daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu grafikten 0,0159 Pa·s/s olarak hesaplanan kurlenme hızının da yine oldukça düşük olduğu görülmektedir.



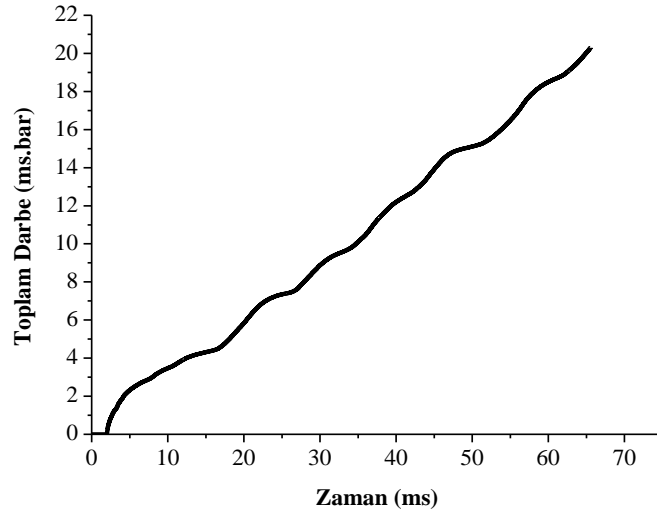
Şekil 4.12. AlB₂-01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi

AIB2 katkılı patlayıcının karakterizasyon çalışmalarıyla bulunan özellikleri Çizelge 4.9'da sunulmuştur. Çizelgeden optimize edilen formülasyonda üretilen AIB₂-01 patlayıcısının askeri standartlarda istenilen 20 Shore A sertlik kriterini karşıladığı, patlayıcıların bileşenlerinin birbirleriyle uyumluluğunu belirlenmesi için kullanılan vakum ısı kararlılık analizinde açığa çıkan gaz miktarının izin verilen en yüksek değerden (0,5 cm³/g) düşük olduğu, patlayıcının tetiklendiği sürtünme kuvvetinin 360 N'dan yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9. AlB₂ katkılı patlayıcının özellikleri

AlB₂-01	Özellikler		
Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Gerçek Yoğunluk, g/cm ³		1,74 ± 0,01
	Sertlik, Shore A (55°C) (Ortalama)		17.gün: 40 ± 1
	Tek Eksenli Çekme Testi	Gerinim, %	75 ± 2
		Gerilim, MPa	0,37 ± 0,01
Isıl Özellikler	Isı Kapasitesi, J/(g.°C) (30 – 130°C)		1,175 – 1,720 (±2%)
	Isıl İletkenlik Katsayısı, W/m.K		0,936 (±5%)
	Isıl Genleşme Katsayısı (µm/m.°C) (-60°C - 90°C)		106,82-110,85
	Vakum Isıl Kararlılık, cm ³ /g		0,12 ± 0,02
	Camsı Geçiş Sıcaklığı, °C	Tg (kısıtlı alan)	-11 ± 1
		Tg (kısıtsız alan)	-72 ± 1
	Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı, °C		244 ± 3
Küçük Ölçekli Hassasiyet Özellikleri	Sürtünme Hassasiyeti, N		>360
Performans Özellikleri	Kalorifik Enerji, cal/g		4107 ± 10
	İnfilak Hızı, m/s		6706 ± 100
	Maksimum Şok Basıncı, bar		3,8 ± 0,1
	Toplam Darbe, ms.bar		Şekil 4.13

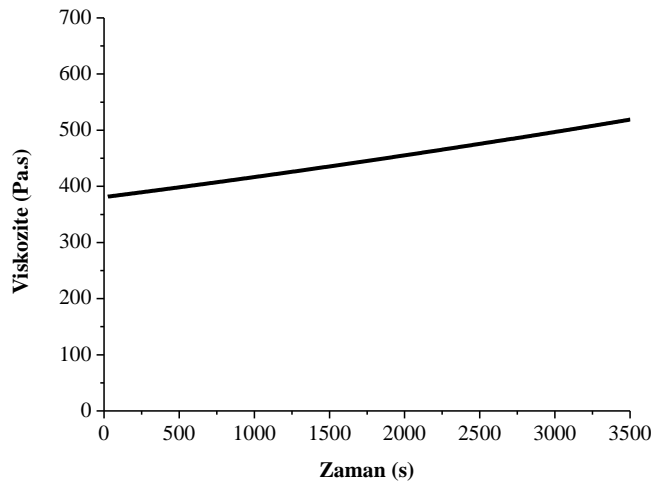
AlB₂-01 patlayıcısının performans özelliklerinden toplam darbenin zamana bağlı değişimi Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. AlB₂-01 patlayıcısının toplam darbe-zaman grafiği

4.3.3. MgB₂ Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının Karakterizasyon Çalışmaları

Tez çalışmasında geliştirilen ve optimum formülasyonda üretilen MgB₂ katkı yüksek tahrip etkili patlayıcının (MgB₂-01) üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekilden, patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesinin 500 Pa.s'den daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu grafikten 0,0425 Pa·s/s olarak hesaplanan kürlenme hızının da yine daha düşük olduğu görülmektedir.



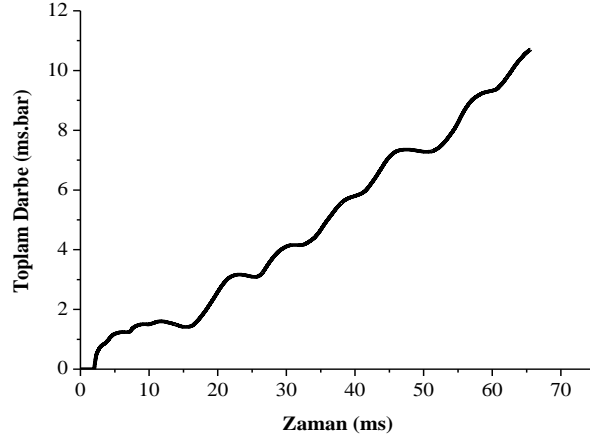
Şekil 4.14. MgB₂-01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi

MgB₂ katkılı patlayıcının karakterizasyon çalışmalarıyla bulunan özellikleri Çizelge 4.10'da sunulmuştur. Çizelgeden optimize edilen formülasyonda üretilen MgB₂-01 patlayıcısının askeri standartlarda istenilen 20 Shore A sertlik kriterini karşıladığı, patlayıcıların bileşenlerinin birbirleriyle uyumluluğunu belirlenmesi için kullanılan vakum ısı kararlılık analizinde açığa çıkan gaz miktarının izin verilen en yüksek değerden (0,5 cm³/g) daha yüksek olduğu, patlayıcının tetiklendiği sürtünme kuvvetinin 360 N'dan yüksek olduğu görülmektedir. MgB₂-01 patlayıcısının üretiminde oldukça çatlaklı ve boşluklu yapılarla karşılaşmış ve bu nedenle bu patlayıcıların en yüksek yük noktasındaki gerinim ve gerilim değerleri ölçülememiştir.

Çizelge 4.10. MgB₂ katkılı patlayıcının özellikleri

MgB ₂	Özellikler		
Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Gerçek Yoğunluk, g/cm ³		1,71 ± 0,01
	Sertlik, Shore A (Ortalama)		8.gün: 40 ± 1
	Tek Eksenli Çekme Testi	Gerinim, %	-
		Gerilim, MPa	
Isıl Özellikler	Isı Kapasitesi, J/(g.°C) (30 – 130°C)		0,300 – 1,123 (±2%)
	Isıl İletkenlik Katsayısı, W/m.K		1,117 (±5%)
	Isıl Genleşme Katsayısı, µm/m.°C (-60°C - 90°C)		85,55 – 416,53
	Vakum Isıl Kararlılık, cm ³ /g		0,67 ± 0,02
	Camsı Geçiş Sıcaklığı, °C	Tg (kısıtlı alan)	-7 ± 1
		Tg (kısıtsız alan)	-75 ± 1
	Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı, °C		250 ± 3
Küçük Ölçekli Hassasiyet Özellikleri	Sürtünme Hassasiyeti, N		>360
Performans Özellikleri	Kalorifik Enerji, cal/g		5112 ± 10
	İnfilak Hızı, m/s		5823 ± 100
	Maksimum Şok Basıncı, bar		2,4 ± 0,1
	Toplam Darbe, ms.bar		Şekil 4.15

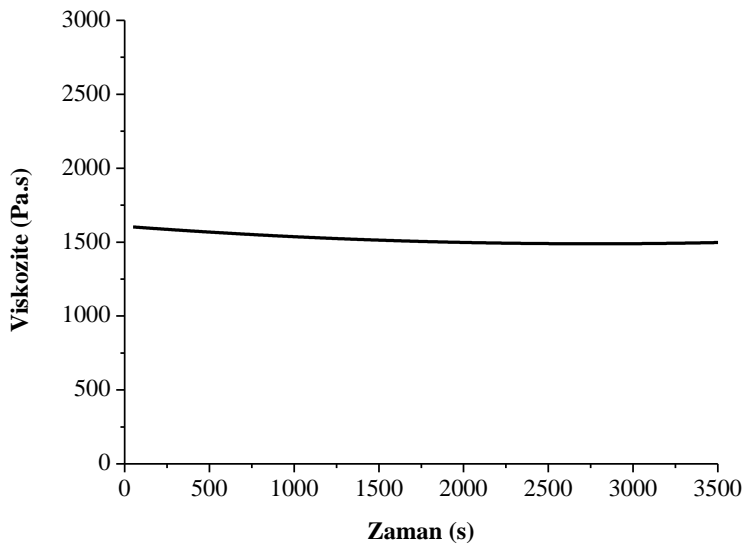
MgB₂-01 patlayıcısının performans özelliklerinden toplam darbenin zamana bağlı değişimi Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15. MgB₂-01 patlayıcısının toplam darbe-zaman grafiği

4.3.4. AlB₁₂ Katkılı Yüksek Tahrip Etkili Patlayıcının Karakterizasyon Çalışmaları

Tez çalışmasında geliştirilen ve optimum formülasyonda üretilen AlB₁₂ katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcının (AlB₁₂-01) üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekilden, patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesinin istenilen 500 Pa.s'den çok daha yüksek olduğu ve patlayıcının işlenebilirlik özelliğinin olmadığı görülmektedir. Bu nedenle kurlenme hızı da ölçülemediği. Ayrıca bu patlayıcı daha büyük ölçekte üretilmediğinden daha çok patlayıcı gerektiren fiziksel/mekanik (shore A sertlik, gerinim ve gerilim) ve performans (infilak hızı, maksimum şok basıncı ve darbe) özellikleri ölçülemediği. AlB₁₂ katkılı patlayıcının karakterizasyon çalışmalarıyla bulunan ölçülebilen özellikleri Çizelge 4.11'de sunulmuştur.



Şekil 4.16. AlB₁₂-01 patlayıcısının üretim sonu viskozitesinin zamana bağlı değişimi

Çizelge 4.11. AlB₁₂ katkılı patlayıcının özellikleri

AlB₁₂-01	Özellikler		
Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Gerçek Yoğunluk, g/cm ³	1,70 ± 0,01	
	Sertlik, Shore A (55°C) (Ortalama)	-	
	Tek Eksenli Çekme Testi	Gerinim, %	
		Gerilim, MPa	
Isıl Özellikler	Isı Kapasitesi, J/(g.°C) (30 - 130°C)	1,450 - 1,904 (±2%)	
	Isıl İletkenlik Katsayısı, W/m.K	0,767 (±5%)	
	Isıl Genleşme Katsayısı, µm/m.°C (-60°C - 90°C)	50,86 - 152,61	
	Vakum Isıl Kararlılık, cm ³ /g	0,11 ± 0,02	
	Camsı Geçiş Sıcaklığı, °C	Tg (kısıtlı alan)	-21 ± 1
		Tg (kısıtsız alan)	-75 ± 1
	Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı, °C	249 ± 3	
Küçük Ölçekli Hassasiyet Özellikleri	Sürtünme Hassasiyeti, N	>360	
Performans Özellikleri	Kalorifik Enerji, cal/g	3124 ± 10	

5. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Bu tez çalışması kapsamında, alüminyum katkı, polimer bağlı ve dökülebilir yüksek tahrip etkili patlayıcılar yerine kullanılabilir bor katkı (MKB ve metal borür (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12})) yüksek tahrip etkili patlayıcılar geliştirilmiş ve üretilmiştir. Bu patlayıcıların içeriğinde katı bileşenler olarak enerjik dolgu malzemesi siklotetrametilen tetranitramin (HMX) ve metal yakıt olarak magnezyum kaplı bor veya metal borürler (AlB_2 , MgB_2 , AlB_{12}); sıvı bileşenler olarak ise bağlayıcı hidroksil sonlu polibütadien (HTPB), plastikleştirici isodesil pelargonat (IDP), katalizör trifenilbismut (TPB) ve dibütildin dilaurat (DBTDL), ıslatma maddesi lesitin ve sertleştirici izoforon diizosiyanat (IPDI) yer almaktadır.

Tez çalışmasının ilk kısmında, geliştirilen patlayıcılarda katı bileşen olarak farklı ortalama tane boylarında kullanılan HMX'lerin ve metal/metaloit tozlarının karakterizasyon çalışmaları; fiziksel ve mekanik özellikleri (tane boyu dağılımı, gerçek yoğunluk, yığın yoğunluk, sıkıştırılmış yoğunluk, nemlilik ve SEM) ve HMX'ler için ayrıca performans özellikleri (kalorifik enerji) ölçülerek gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Tez çalışmasının daha sonraki aşamasında, içeriğindeki Sınıf 5 HMX'in Sınıf 1 HMX'e ağırlıkça oranı 2,5 olan ve metal yakıt olarak magnezyum kaplı borun (MKB) kullanıldığı ilk patlayıcı (MKB-01) üretilmiştir. Ancak üretilen MKB katkı patlayıcının üretim sonu viskozitesinin ve kürlenme hızının yüksek olmasından dolayı istenilen işlenebilirlik özelliklerinde olmadığı gözlenmiştir. MKB katkı patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesini etkileyen parametrelerden birinin, içeriğinde yer alan HMX'lerin farklı ortalama tane boyları ve bunların ağırlıkça birbirlerine oranları olduğu; kürlenme hızını etkileyen parametreler arasında ise patlayıcı içerisinde yer alan katalizör miktarının ve türünün olduğu bilinmektedir.

Patlayıcının üretim sonu viskozitesini düşürmek amacıyla tüm bileşenler ve miktarları sabit tutularak MKB katkı patlayıcı içerisinde farklı ortalama tane boylarında kullanılan HMX'lerin (Sınıf 1 ($d_{50}=164\mu m$) ve Sınıf 5 ($d_{50}=24\mu m$)) ağırlıkça birbirlerine oranları değiştirilmiş, patlayıcı içerisinde farklı sınıflardaki HMX'ler (Sınıf 2 ($d_{50}=36\mu m$)/Sınıf 3 ($d_{50}=317\mu m$)) 0,5 oranında kullanılmıştır. Kürlenme hızını düşürmek amacıyla ise

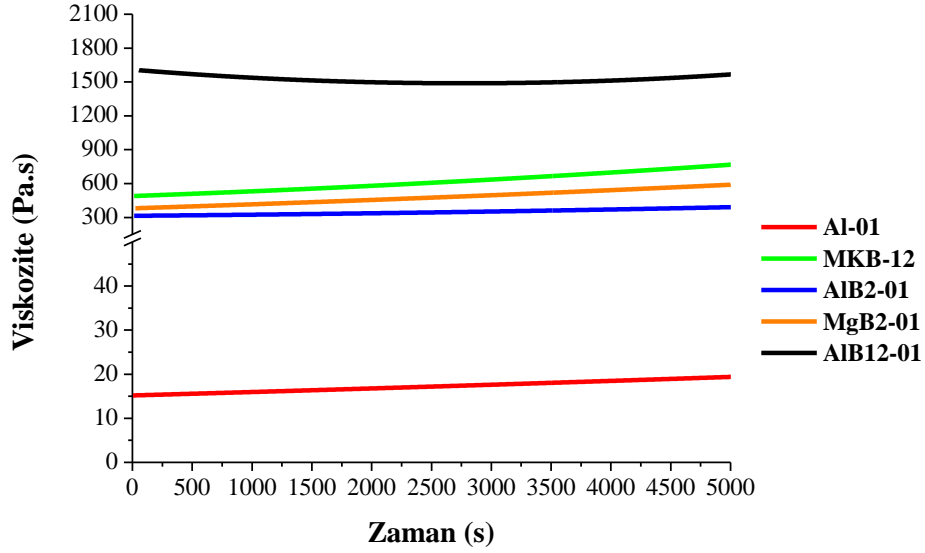
patlayıcının içerdiği katalizör miktarı azaltılmış ve ayrı bir katalizör türü de denenmiştir. Sonuç olarak, MKB katkılı patlayıcının üretim sonu viskozitesi ve kürlenme hızı optimize edilerek işlenebilirlik sağlanmış ve üretilen patlayıcının karakterizasyonu, fiziksel ve mekanik özellikleri (akmazlık, nemlilik, gerçek yoğunluk, sertlik, gerinim ve gerilim), ısı özellikleri (ısı kapasitesi, ısı iletkenlik katsayısı, ısı genleşme katsayısı, vakum ısı kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı), küçük ölçekli hassasiyet özellikleri (sürtünme hassasiyeti) ve performans özellikleri (kalorifik enerji, infilak hızı, şok basıncı ve darbe) ölçülerek gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında, optimize edilen MKB katkılı patlayıcı formülasyonunda Al ve metal borür (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12}) katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcılar da üretilmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu formülasyonda üretilen alüminyum katkılı patlayıcı ise referans olarak alınmıştır.

Tez çalışmasında geliştirilen ve optimize edilen formülasyonda üretilen MKB, alüminyum ve metal borür (AlB_2 , MgB_2 , AlB_{12}) katkılı patlayıcıların fiziksel ve mekanik özellikleri (akmazlık, nemlilik, gerçek yoğunluk, sertlik, gerinim ve gerilim), ısı özellikleri (ısı kapasitesi, ısı iletkenlik katsayısı, ısı genleşme katsayısı, vakum ısı kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı), küçük ölçekli hassasiyet özellikleri (sürtünme hassasiyeti) ve performans özellikleri (kalorifik enerji, infilak hızı, şok basıncı ve darbe) belirlenmiş ve tüm patlayıcılar alüminyum katkılı referans patlayıcının özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

Tez çalışmasının ilk aşamasında ilk üretim olan magnezyum kaplı bor (MKB) katkılı patlayıcının işlenebilirliğinin ölçüsü olan üretim sonu başlangıç viskozitesinin ve kürlenme hızının aşırı yüksek olması bor ve türevleri katkılı patlayıcıların geliştirilmesindeki en önemli sorun olarak ortaya çıkmıştır. Dökülebilir patlayıcıların üretim sonu başlangıç viskozitesini etkileyen parametreler ağırlıkça katı malzemelerin türü ve oranları, üretim sıcaklığı, üretim sırasında uygulanan vakum değeri, karıştırma hızı ve süresi, molce -NCO/-OH oranı ve ağırlıkça HTPB/IDP oranıdır. Çalışmada, patlayıcının üretim sonu başlangıç viskozitesini düşürmek için diğer parametreler sabit tutularak patlayıcı içeriğindeki katı HMX enerjik dolgu malzemesinin tane boyu dağılım aralığının değiştirilmesine karar verilmiştir. Patlayıcıda yer alan HMX'ler farklı ortalama tane boylarında ve farklı dağılım oranlarında kullanılarak Sınıf 2 ($d_{50}=24\mu m$)/Sınıf 3

($d_{50}=317\mu\text{m}$) oranı 0,5 optimum değer olarak bulunmuştur. Kürlenme hızının azaltılması için ise katalizör türü değiştirilmiş ve DBTDL katalizörünün kullanımının kürlenme hızını yeterince düşürdüğüne karar verilmiştir. Bu yeni formülasyonla alüminyum katkılı referans patlayıcı ve metal borür katkılı patlayıcılar üretilmiş ve üretim sonu viskozitelerinin zamana bağlı değişim grafikleri Şekil 5.1’de, patlayıcıların üretim sonu başlangıç viskoziteleri ve bu grafiklerin eğimlerinden elde edilen kürlenme hızları ise Çizelge 5.1’de karşılaştırılmıştır. Şekilden, referans olarak üretilen alüminyum katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcının (Al-01) en düşük üretim sonu başlangıç viskozitesine sahip olduğu, geliştirilen ve üretilen diğer MKB-12, AlB₂-01 ve MgB₂-01 patlayıcılarının üretim sonu başlangıç viskozitelerinin Al-01 patlayıcısına göre daha yüksek olmakla birlikte işlenebilir özellikte olduğu, ancak AlB₁₂-01 patlayıcısının sahip olduğu çok daha yüksek üretim sonu başlangıç viskozitesiyle işlenebilir özelliğinin bulunmadığı görülmektedir. Referans patlayıcının üretim sonu viskozitesinin diğer patlayıcılardan daha düşük olmasının nedenlerinden biri içeriğinde bulunan alüminyumun tanecik morfolojisidir. Patlayıcı karışımı içerisinde düzensiz şekilli katı malzemeler yerine küresel katı malzemelerin kullanılmasıyla patlayıcı viskozitesinin düştüğü bilinmektedir. Şekil 4.4’te verilen metal/metaloit/metal borürlerin SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi alüminyum tanecikleri diğer topaklanmış ve düşük küresellikteki metal/metaloit/metal borür tozlarının aksine topaklanmamış, pürüzsüz ve küresel bir yapıya sahiptir.



Şekil 5.1. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum katkılı referans (Al-01), MKB ve diğer metal borür katkılı patlayıcıların üretim sonu viskozitelerinin zamanla değişim eğrilerinin karşılaştırılması

Çizelge 5.1'den, referans olarak üretilen alüminyum katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcının (Al-01) en düşük kürlenme hızına sahip olduğu, AIB₁₂-01 patlayıcısı hariç diğer MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların kürlenme hızlarının Al-01'den yüksek olmakla beraber işlenebilir özelliklerinin kaybolmadığı görülmektedir. AIB₁₂-01 patlayıcısının yüksek üretim sonu başlangıç viskozitesi sebebiyle kürlenme hızı tayini yapılamamıştır.

Tez çalışmasında kullanılan metal borürler, elementlerin stokiometrik oranda karıştırılarak argon altında ısıtılmasıyla üretilmişlerdir. Bu nedenle, nihai ürün olan metal borürlerde bir miktar kendilerini oluşturan elementlerin safsızlıkları da bulunabilmektedir.

Patlayıcıda bağlayıcı olarak işlev gören HTPB'nin hidroksil fonksiyonel grubunun patlayıcı içeriğindeki amorf bor yüzeyinde bulunan B₂O₃/H₃BO₃ ile reaksiyona girerek patlayıcının üretim sonu viskozitesini arttırdığı bilinmektedir [58]. AIB₁₂ katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcının üretim sonu viskozitesinin aşırı yüksek olması, AIB₁₂'nin diğer borürlere nazaran daha yüksek oranda bor içermesi ve üretilen AIB₁₂'nin içerdiği amorf bor safsızlıklarının diğer borürlere göre daha fazla olmasıyla, MgB₂ ve AIB₂ patlayıcılarının üretim sonu viskozitelerinin ve kürlenme hızlarının referans alüminyum

katkılı patlayıcıya göre daha yüksek olması ise yine kendilerini oluşturan bor ve alüminyumdan daha reaktif magnezyum gibi elementleri de safsızlık olarak bünyelerinde bulundurmalarıyla, MKB katkılı patlayıcının üretim sonu viskozitesinin ve kürlenme hızının yüksek olması ise amorf elementel borun magnezyum ile homojen bir şekilde kaplanamaması ve içeriğinde bulunan magnezyumun yüzeyinde oluşan MgO'nun bileşim, katyon değeri, redoks özellikleri, asit baz karakteri ve kristal yapı gibi belirli özellikleriyle birçok türde kimyasal reaksiyon için yüksek yüzey alanlı heterojen bir katalizör desteği olmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 5.1. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve diğer metal borür katkılı patlayıcıların üretim sonu başlangıç viskozitelerinin ve kürlenme hızlarının karşılaştırılması

Patlayıcı	Üretim Sonu Başlangıç Viskozitesi (Pa·s)	Kürlenme Hızı (Pa·s/s)
Al-01	15,19	$8,47 \times 10^{-4}$
MKB-12	490,16	0,0570
AlB ₂ -01	314,73	0,0159
MgB ₂ -01	381,67	0,0425
AlB ₁₂ -01	1604,22	-

Optimum formülasyonda üretilen MKB katkılı patlayıcının ve patlayıcı içeriğindeki metal/metaloitlerin nemlilik değerleri Çizelge 5.2'de karşılaştırılmıştır. Üretim sonunda patlayıcı karışımının nem değerinin en fazla %0,05 olması gerektiği göz önüne alındığında metaloit tozlarının üretimden önce nemden uzaklaştırma işlemine tabii tutulması gerektiği düşünülmüştür [35]. Alüminyum hariç diğer metal/metaloit tozlarının nem değerleri oldukça yüksektir. Bu metal/metaloit tozları kurutma işlemine tabii tutulmalarına rağmen nem değerlerinde yeterince azalma sağlanamamıştır. Metaloit tozlarının yüksek nem değerlerinin üretim sonu nemine etkisi olup olmayacağını görebilmek adına en yüksek nem değerine sahip olan magnezyum kaplı bor (MKB) kullanılarak yapılan üretim denemesinden (MKB-01) IPDI eklenmeden önce numune alınarak nem analizine tabii tutulmuştur. Nem analizi sonucunun %0,05'ten düşük olduğu görülmüştür. En yüksek nem değerine sahip olan metal/metaloit tozunun dahi patlayıcının nemine etkisi olmadığı görüldüğünden, alüminyum ve metal borür (AlB₂, MgB₂ ve

AlB₁₂) katkılı diğer patlayıcıların nem değerlerine bakılmamıştır.

Çizelge 5.2. Optimum formülasyonda üretilen MKB katkılı patlayıcının ve patlayıcı içeriğindeki metal/metaloitlerin % nemliliklerinin karşılaştırılması

	% Nemlilik				
	Al	MKB	AlB ₂	MgB ₂	AlB ₁₂
Metal/Metaloit/Metal Borür	0,030	0,302	0,130	0,281	0,193
Patlayıcı	-	0,035	-	-	-

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum katkılı referans (Al-01), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ve patlayıcı içeriğindeki metal/metaloitlerin gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 5.3'te karşılaştırılmıştır. Birim hacimdeki patlayıcı ağırlığına patlayıcının gerçek yoğunluğu denmektedir. Bir patlayıcının performans özelliklerinin (infilak hızı ve infilak basıncı gibi) patlayıcının gerçek yoğunluğu ile doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir. Patlayıcıların gerçek yoğunlukları, içeriklerinde bulunan malzemelerin yoğunluklarından etkilenmektedir. Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen patlayıcıların performans özelliklerinin referans patlayıcıya yakın ya da referans patlayıcıdan daha iyi olması beklenmektedir. Çizelgeden patlayıcı içerisinde kullanılan metal/metaloit tozunun gerçek yoğunluğunun patlayıcı yoğunluğundan daha yüksek olduğu ve gerçek yoğunluğu en yüksek metal/metaloit tozlarının (Al ve AlB₂) kullanıldığı patlayıcıların (Al-01 ve AlB₂-01) yoğunluklarının da birbirine yakın ve en yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.3. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ve patlayıcı içeriğindeki metal/metaloitlerin gerçek yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması

Patlayıcı	Patlayıcı İçeriğindeki Metal/Metaloitin Gerçek Yoğunluğu, g/cm ³	Patlayıcının Gerçek Yoğunluğu, g/cm ³
Al-01	2,70 ± 0,01	1,72 ± 0,01
MKB-12	2,45 ± 0,01	1,68 ± 0,01
AlB ₂ -01	2,78 ± 0,01	1,74 ± 0,01
MgB ₂ -01	2,61 ± 0,01	1,71 ± 0,01
AlB ₁₂ -01	2,59 ± 0,01	1,70 ± 0,01

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB, AlB₂ ve MgB₂ katkılı patlayıcıların güne bağlı sertlik değerleri Çizelge 5.4'te karşılaştırılmıştır. Patlayıcının işlenebilirliği kürlenme hızıyla ilişkilidir. Shore A sertlik testi ise kürlenme (sertleşme) hızının takibi için yapılmaktadır. Patlayıcının sertliğinin en az 20 Shore A olması gerektiği bilinmektedir [35]. Çizelgeden AlB₁₂-01 hariç üretilen diğer patlayıcıların bu değere Al-01 referans patlayıcısından daha kısa sürede ulaştığı görülmektedir. Ayrıca, yine aynı çizelgeden Al-01 referans patlayıcısının kürlenme süresinin en uzun, dolayısıyla kürlenme hızının en yavaş olduğu diğerleri için ise bu sürelerin çok daha kısa olduğu gözlenmektedir. Çizelgede yer alan sertlik değerleri ve bu sertlik değerlerine ulaşılma sürelerinden elde edilen kürlenme hızlarının, patlayıcıların üretim sonu viskozitelerinin zamana bağlı değişim grafiklerinin eğimlerinden bulunan kürlenme hızları ile paralel olduğu görülmektedir. Bu özelliğin ölçülebilmesi için patlayıcının büyük ölçekli üretimi gerekmektedir ancak AlB₁₂ patlayıcısı işlenebilir özellikte olmadığı için büyük ölçekli üretimi yapılamamış ve sertlik özelliği ölçülememiştir.

Çizelge 5.4. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların sertlik değerlerinin ve bu değerlere ulaşma sürelerinin karşılaştırılması

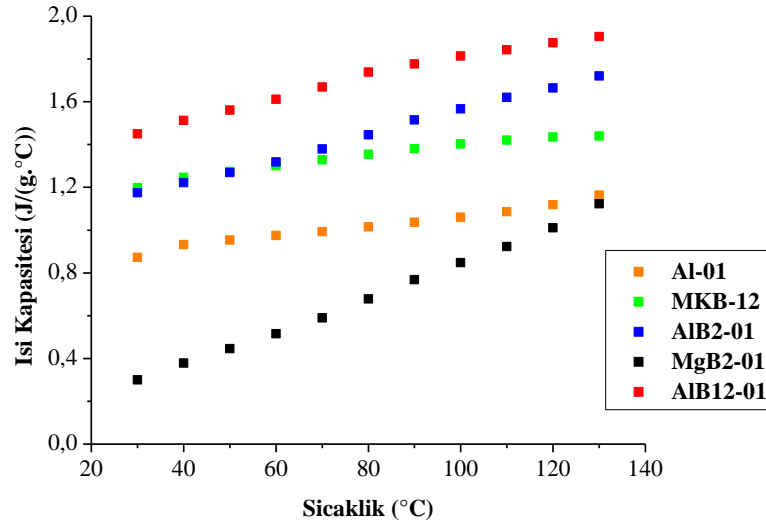
Patlayıcı	Ölçülen Sertlik, Shore A (55°C)	Ölçülen Sertliğe Ulaşma Süresi
Al-01	20 ± 1	26.gün
MKB-12	40 ± 1	5. gün
AlB ₂ -01	40 ± 1	11.gün
MgB ₂ -01	40 ± 1	8. gün
AlB ₁₂ -01	Ölçülemedi	

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum katkılı referans (Al-01), MKB, AlB₂ ve MgB₂ katkılı patlayıcıların dayanımı ile ilgili en yüksek yük noktasındaki gerinim ve gerilim değerleri Çizelge 5.5'te karşılaştırılmıştır. Bir mühimmat sisteminin önemli bir alt bileşeni olan harp başlığında yer alan patlayıcının depolama, taşıma ve kullanımı sırasında emniyetinin sağlanabilmesi için içerisindeki polimer bağlı patlayıcının belirli bir yüke dayanması ve belirli koşullardaki dayanıklılık gereksinimlerini karşılaması gerekmektedir [26]. En yüksek yük noktasındaki gerilim ve gerinim değerlerinin olabildiğince yüksek olması, patlayıcının veya bu patlayıcı ile dolu mühimmat sisteminin depolama, taşıma ve kullanım sırasında emniyetli ve güvenli olacağını göstermektedir. Çizelgeden Al-01 referans patlayıcısı ile karşılaştırıldığında AlB₂-01 patlayıcısının gerinim değerlerinin daha yüksek, gerilim değerlerinin ise benzer büyüklükte olduğu görülmektedir. MKB-12 ve MgB₂-01 patlayıcılarının üretiminde oldukça çatlaklı ve boşluklu yapılarla karşılaşmış ve bu nedenle bu patlayıcıların en yüksek yük noktasındaki gerilim ve gerinim değerleri ölçülememiştir. Bu özelliğin ölçülebilmesi için patlayıcının büyük ölçekli üretimi gerekmektedir ancak AlB₁₂-01 patlayıcısı işlenebilir özellikte olmadığı için büyük ölçekli üretimi yapılamamış ve en yüksek yük noktasındaki gerilim ve gerinim özelliği ölçülememiştir.

Çizelge 5.5. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların en yüksek kuvvet noktasındaki gerinim ve gerilim değerlerinin karşılaştırılması

Patlayıcı	En yüksek kuvvet noktasındaki gerinim (%)	En yüksek kuvvet noktasındaki gerilim (MPa)
Al-01	36±2	0,38±0,01
AlB ₂ -01	75±2	0,37±0,01
MgB ₂ -01	Ölçülemedi	
MKB-12	Ölçülemedi	
AlB ₁₂ -01	Ölçülemedi	

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 5.2’de karşılaştırılmıştır. Duyarsız mühimmat tasarımında termal etkiler, patlayıcının patlama tetiklenmesinde birincil dış uyarıcı veya tehdittir. Kritik sıcaklık, belirli bir enerjik malzemenin bu sıcaklık üzerinde şiddetli bir şekilde kendi kendine ısındığı en düşük sabit yüzey sıcaklığı olarak tanımlanır [40]. Patlayıcının kritik sıcaklığa ulaşmaması için patlayıcının ısı kapasitesinin yüksek ve ısıl iletkenlik katsayısının ise mümkün olduğunca düşük olması istenir. Mühimmat sistemi içerisinde bulunan patlayıcının ısı kapasitesi ne kadar yüksekse patlayıcının kritik sıcaklığa ulaşması için daha fazla ısı enerjisine ihtiyacı olacaktır. Şekilden, alüminyum katkılı referans patlayıcının ısı kapasitesinin üretilen MKB, AlB₂ ve AlB₁₂ katkılı patlayıcıların ısı kapasitelerinden daha düşük, MgB₂ katkılı patlayıcının ısı kapasitesinden ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda yine şekilden, Al-01 referans patlayıcısının artan sıcaklıkla ısı kapasitesindeki artışın daha düşük olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, MKB, AlB₂ ve AlB₁₂ katkılı patlayıcılarla Al-01 referans patlayıcısından daha yüksek ısı kapasitelerine ulaşıldığı söylenebilir.



Şekil 5.2. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırılması

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ısı iletkenlik katsayısı değerleri Çizelge 5.6’da karşılaştırılmıştır. Isıl iletkenlik katsayısının yüksek olması patlayıcı üzerindeki ısıl gerilmenin azalmasını ve patlayıcıların ısıl ortama uyum sağlama yeteneğinin artırılmasını sağlamaktadır [43]. Ancak patlayıcının ısıl iletkenlik katsayısının yüksek olması, kritik sıcaklığa ulaşma hızını da arttıracaktır. Çizelgeden, üretilen tüm patlayıcıların ısıl iletkenlik katsayılarının, alüminyum katkılı referans patlayıcıdan daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.6. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ısıl iletkenlik katsayısı değerlerinin karşılaştırılması

Patlayıcı	Isıl İletkenlik Katsayısı (W/m.K)
Al-01	0,800
MKB-12	0,942
AlB ₂ -01	0,936
MgB ₂ -01	1,117
AlB ₁₂ -01	0,767

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ısıl genişleme katsayıları Çizelge 5.7’de karşılaştırılmıştır. Polimer bağlı patlayıcılarda ısıl genişleme katsayısı, patlayıcının sıcaklık değişimiyle boyutsal değişimini ifade etmektedir. Polimer bağlı patlayıcılardaki enerjik dolgu malzemelerinin

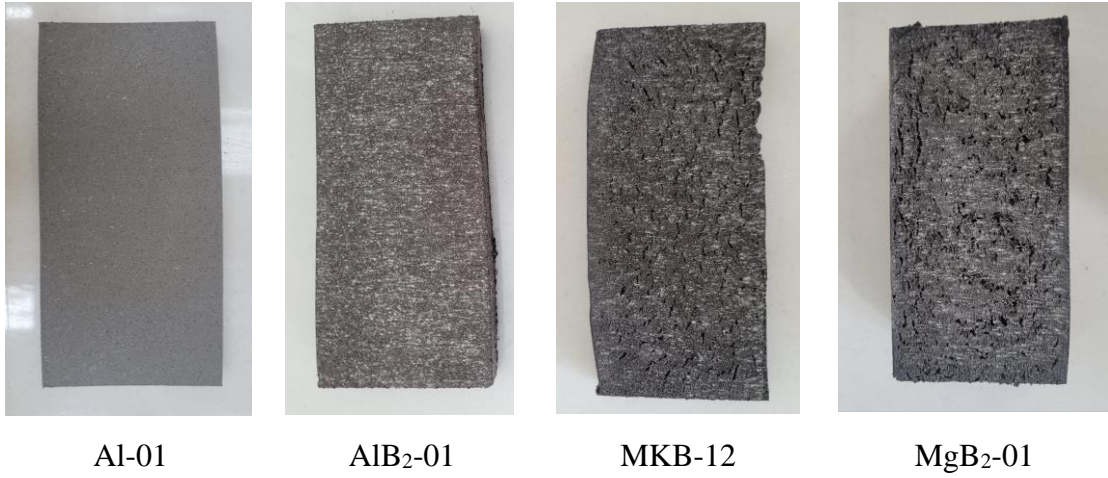
polimer matris içerisindeki bağlayıcıdan ayrılmasına ayrışma (ing. debonding) denmektedir. Patlayıcının ısı genleşme katsayısının yüksek olması, sıcaklık değişimiyle patlayıcının boyutlarındaki değişimin daha fazla olacağını, bu durumda patlayıcıda ayrışma oluşması nedeniyle boşlukların ve çatlakların meydana geleceğini ve sonuç olarak patlayıcının mekanik özelliklerinin zayıflayacağını göstermektedir. Aynı zamanda, ayrışma oluşumu nedeniyle patlayıcı içerisinde bulunan enerjik dolgu malzemelerinin bağlayıcı ile tam kaplanamamasından dolayı, patlayıcının duyarsızlık özelliklerinin de zayıflaması beklenmektedir. Çizelgeden, Al-01 ve AlB₂-01 patlayıcılarının çalışılan sıcaklık aralığında (-60°C - 90°C) ısı genleşme katsayılarının birbirine oldukça yakın olduğu ve sıcaklık değişiminden fazla etkilenmediği, MgB₂-01 ve MKB-12 patlayıcılarının ise ısı genleşme katsayılarının Al-01 referans patlayıcısı ile karşılaştırıldığında düşük sıcaklıkta referans patlayıcıdan daha düşük olmakla birlikte yüksek sıcaklıkta çok daha yüksek olduğu ve artan sıcaklıkla önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu nedenle, MgB₂-01 ve MKB-12 patlayıcılarının ayrışmaya (ing. debonding) bağlı olarak yüzeylerinde boşlukların ve çatlakların oluşması ihtimali aşırı sıcaklık farkı olan çevresel koşullarda olasıdır, buna bağlı olarak bu patlayıcıların mekanik ve duyarsızlık özellikleri de daha zayıf olabileceği değerlendirilmektedir.

Çizelge 5.7. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların ısı genleşme katsayılarının karşılaştırılması

Patlayıcı	Isıl Genleşme Katsayısı ($\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$) (-60°C - 90°C)
Al-01	126,66-128,43
MKB-12	69,05-350,67
AlB ₂ -01	106,82-110,85
MgB ₂ -01	85,55-416,53
AlB ₁₂ -01	Ölçülmedi

Tez çalışmasında geliştirilen ve üretilen Al-01, AlB₂-01, MgB₂-01 ve MKB-12 patlayıcıların görüntüleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekilden, patlayıcıların ısı genleşme katsayılarının sıcaklıkla değişiminden de tahmin edileceği üzere MgB₂-01 ve MKB-12

patlayıcılarda çok fazla boşluk ve çatlakların olduğu ancak Al-01 ve AlB₂-01 patlayıcılarda bu tür bozuklukların oluşmadığı görülmektedir.



Şekil 5.3. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB, AlB₂ ve MgB₂ katkılı patlayıcıların görüntüleri

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcılarda kullanılan metal/metaloitlerin, metal/metaloitlerin polimer matris karışımlarının ve tüm patlayıcı bileşenlerini içeren patlayıcıların birbirleriyle uyumluluğunu tanımlamak için kullanılan vakum ısıl kararlılık analizinde açığa çıkan gaz miktarları Çizelge 5.8’de karşılaştırılmıştır. Dökülebilir patlayıcıların vakum ısıl kararlılık testi sonucunda açığa çıkardıkları gaz miktarının en fazla 0,5 cm³/g olması gerekmektedir [35,42]. Bu değer üzerinde gaz açığa çıkaran patlayıcıların bileşenlerinin birbirleriyle uyumsuz olduğu söylenebilmektedir.

Öncelikle her bir metal/metaloit tozundan ayrı ayrı numune alınarak vakum ısıl kararlılık testine tabii tutulmuş ve vakum ısıl kararlılık analizinde açığa çıkardıkları gaz miktarları ölçülmüştür.

Ardından polimer matris içerisinde yer alan HTPB, IDP, DBTDL ve lesitin kimyasalları, patlayıcı içerisindeki oranlarında karıştırılarak bir polimer matris karışımı elde edilmiş ve her bir metal/metaloit tozu patlayıcı içerisindeki oranında polimer matrisle ayrı ayrı karıştırılarak metal/metaloit tozu+polimer matris karışımları elde edilerek vakum ısıl kararlılık analizine tabii tutulmuştur. Çizelgeden, metal/metaloit tozlarının ve metal/metaloit tozlarını içeren polimer matris karışımlarının açığa çıkardığı gaz

miktarları karşılaştırıldığında, MKB ve AlB_2 için polimer matris içerisindeyken açığa çıkan gaz miktarının arttığı, MgB_2 ve AlB_{12} için polimer matris içerisindeyken açığa çıkan gaz miktarının ise neredeyse değişmediği görülmüştür. Bu durum, MKB ve AlB_2 metal/metaloit tozlarının polimer matriste yer alan bir veya birden fazla kimyasal ile belirli düzeylerde uyumsuzluk yaşadığını düşündürmüştür. Söz konusu uyumsuzluk MKB için daha belirgindir.

Daha sonra, optimum formülasyonda, metal/metaloit tozu+polimer matris karışımını da içeren MKB ve metal borür (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12}) katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcılar üretilmiş ve yine vakum ısı kararlılık analizine tabii tutulmuştur. Metal/metaloit tozlarını içeren polimer matris karışımlarının ve patlayıcıların analiz sırasında açığa çıkardıkları gaz miktarları karşılaştırıldığında, MgB_2 ve MKB katkılı patlayıcı numunelerinin açığa çıkardığı gaz miktarlarının, MgB_2 + polimer matris ve MKB + polimer matris karışım numunelerinin açığa çıkardığı gaz miktarlarından çok daha yüksek, AlB_2 ve AlB_{12} katkılı patlayıcı numunelerinin açığa çıkardığı gaz miktarlarının, AlB_2 + polimer matris ve AlB_{12} + polimer matris karışım numunelerinin açığa çıkardığı gaz miktarlarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Bu durum, MKB ve MgB_2 metal/metaloit tozlarının polimer matris karışımından farklı olarak patlayıcı karışımı içerisinde yer alan enerjik dolgu malzemesi ve/veya sertleştirici ile uyumsuzluk yaşadığını düşündürmüştür. MKB-12 ve MgB_2 -01 patlayıcılarının açığa çıkardıkları gaz miktarlarının yüksek olmasının, içeriklerinde bulunan magnezyumun alüminyuma göre daha reaktif olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Çizelgeden AlB_2 -01 ve AlB_{12} -01 patlayıcılarının açığa çıkardıkları gaz miktarlarının sınır değer olan 0,5'ten oldukça düşük, MKB-12 patlayıcısının açığa çıkardığı gaz miktarının sınır değer olan 0,5'ten düşük ama yakın değerinde, MgB_2 -01 patlayıcısının ise sınır değerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.8. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcılarda kullanılan metal/metaloitlerin, metal/metaloitlerin polimer matris karışımlarının ve tüm patlayıcı bileşenlerini içeren patlayıcıların birbirleriyle uyumluluğunu tanımlamak için kullanılan vakum ısı kararlılık analizinde açığa çıkan gaz miktarlarının karşılaştırılması

	Açığa Çıkan Gaz Miktarı (cm ³ /g)				
	Al	MKB	AlB ₂	MgB ₂	AlB ₁₂
Metal/Metaloit/ Metal Borür	-	0,12±0,02	0,07 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,10 ± 0,02
Metal/Metaloit/ Metal Borür + Polimer Matris	-	0,20±0,02	0,10 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,10 ± 0,02
Patlayıcı	0,05±0,02	0,43±0,02	0,12±0,02	0,67±0,02	0,11±0,02

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların tan(δ) değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.4'te, kısıtlı (ing. restricted) ve kısıtsız (ing. unrestricted) alandaki piklerin olduğu cam geçiş sıcaklıkları ve piklerin altında kalan alanlar Çizelge 5.9'da karşılaştırılmıştır.

Ana pik olarak da adlandırılan ilk pik, HTPB ana zincir elemanlarının, yani yumuşak segment birimlerinin, ana zincir moleküler hareketlerinin durduğu veya başladığı cam geçişi ifade eder. İlk pikin karşılık geldiği sıcaklığa kısıtsız alan (ing. unrestricted) cam geçiş sıcaklığı [Tg (kısıtsız)] denmektedir. İkinci pik, dolgu maddelerinin varlığından ve bağlayıcı-dolgu maddesi etkileşiminden kaynaklanan kısa sert segment birimleri (üretan grupları) ve/veya hareket kabiliyeti kısıtlı yumuşak segment bölgeleri aralığındaki hareketleri kapsamaktadır. Kısıtlamayı vurgulamak için, ikinci pikin karşılık geldiği sıcaklığa kısıtlı alan (ing. restricted) cam geçiş sıcaklığı [Tg (kısıtlı)] denmektedir [47].

Tan(δ) eğrisinin altındaki bölge, polimerik malzemenin zincir esnekliği ve hareketliliği hakkında bilgi verir. Polimer zincirlerinin esnekliği arttığında tan(δ) eğrisinin altında kalan alanın veya pik şiddetinin artacağı, zincir hareketliliğinin kısıtlanması durumunda eğri altında kalan alanın veya pik şiddetinin azalacağı öngörülmektedir. Cam geçiş sıcaklığı, patlayıcının viskoelastik doğasını açıklarken kullanılan önemli bir ölçüttür. Bu

sıcaklığın altında malzeme mobilitesi ve polimer esnekliği düşük iken bu sıcaklığın üstünde elastik bölgeye geçen polimer zincirleri hareketli ve esnektir. Şekil 5.4 incelendiğinde iki belirgin pik noktası olduğu görülmektedir. Bu piklerden ilki kısıtlanmamış HTPB zincirlerine ait olup elde edilen poliüretanın ağsı yapısından bağımsız iken ikinci pik kısıtlanmış polimer zincirlerinin camsı bölgeden elastik bölgeye geçişini ifade etmektedir. İkinci pikinin şiddeti, plastikleştirici türünden, miktarından ve NCO/OH oranından etkilenmektedir. Bu parametreler sabit tutulduğunda ise pik şiddeti, polimerik malzemenin viskoelastik özelliklerinden, katı malzemelerinin morfolojilerinden, tanecik boyutlarından, yüzey karakteristiklerinden (OH gruplarının varlığı) ve bağlayıcı-dolgu malzemesi etkileşiminden etkilenmektedir. Bu durumda dolgu malzemesinin değişimiyle birlikte düşük sıcaklıktaki pikin altında kalan alanın veya pik şiddetinin tutarlı bir şekilde değişmesi beklenmezken, patlayıcı içerisindeki katı malzemelerin değişimiyle birlikte yüksek sıcaklıktaki pikin altında kalan alanın veya pik şiddetinin değişmesi beklenmektedir [80].

Şekil 5.4 ve Çizelge 5.9'dan, tüm patlayıcılarda bağlayıcı olarak HTPB kullanılması sebebiyle patlayıcıların kısıtsız alandaki camsı geçiş sıcaklıkları (ilk pikin tepe noktasına denk gelen sıcaklık) ($T_{g_{kısıtsız}}$) arasında belirgin bir fark olmadığı görülmektedir. Yine şekilden, Al-01 ve AlB₂-01 patlayıcılarının ilk piklerinin altında kalan alanların birbirlerine yakın ve diğerlerine göre oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir.

Kayıp faktörünün azalması ve camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara kayması, çapraz bağlanma yoğunluğunun fazla olduğu ve dolayısıyla daha sert üç boyutlu ağ oluşumuna yol açan rekombinasyon reaksiyonlarının varlığı anlamına gelmektedir. Kayıp faktörünün yüksek olması ve camsı geçiş sıcaklığının daha düşük olması, zincir parçalanmasından ve/veya dolgu malzemesinin bağlayıcı ile ayrışmasından (ing. debonding) kaynaklanabilecek makromoleküler hareketliliğin artışı karakterize etmektedir [47].

Tez çalışmasında kullanılan metal borürler, elementlerin stokiyometrik oranda karıştırılarak argon altında ısıtılmasıyla üretilmişlerdir. Bu nedenle, nihai ürün olan metal borürlerde bir miktar kendilerini oluşturan elementlerin safsızlıkları da bulunabilmektedir. AlB₁₂, tez çalışmasında kullanılan diğer metal borürlere kıyasla daha yüksek oranda bor içermektedir. Bu nedenle, sentezi sonrası nihai ürün olan AlB₁₂'de

diğer metal borürlere kıyasla daha fazla amorf elementel bor safsızlığı olduğu düşünölmektedir. Amorf borun yüzeyinde bulunan bor oksit (B_2O_3) tabakasının neme karşı duyarlı olduğu, nemle borik asite (H_3BO_3) dönüştüğü ve B_2O_3 / H_3BO_3 ile patlayıcılarda bağlayıcı olarak kullanılan HTPB'nin hidroksil fonksiyonel grubunun (-OH) reaksiyonu sonucu çapraz bağlanma yoğunluğunun arttığı bilinmektedir.

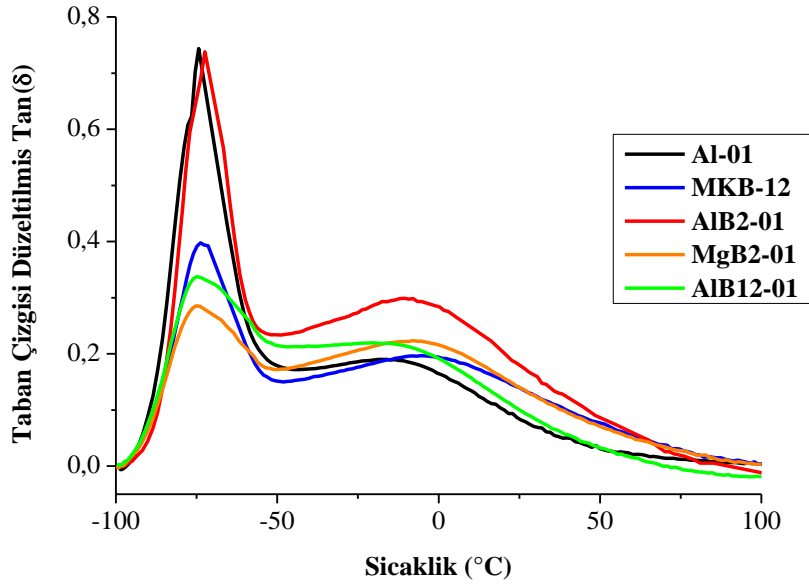
Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda, MgB_2 ve MKB katkılı patlayıcıların ilk pik şiddetlerinin düşük olmasının alüminyumdan daha reaktif elementel magnezyum ve amorf elementel bor varlığıyla, AlB_{12} patlayıcısının ilk pik şiddetinin düşük olmasının ise amorf elementel bor varlığıyla patlayıcıdaki çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasından kaynaklandığı düşünölmüştür.

Şekilden ve çizelgeden, tüm patlayıcıların daha yüksek sıcaklıklarda oluşan ikinci piklerinin karşılık geldiği camsı geçiş sıcaklıklarının, $T_{g_{kısıtlı}}$ birbirlerinden farklı olduğu görölmektedir. Yine aynı şekil ve çizelgeden, AlB_2-01 patlayıcısının ikinci pik şiddetinin diğer patlayıcılardan oldukça yüksek olduğu, diğer patlayıcıların ikinci pik şiddetlerinin ise birbirlerine yakın olduğu gözlenmektedir.

Patlayıcıların $\tan(\delta)$ değerlerinin sıcaklıkla değişimlerini ifade eden eğrinin altında kalan alanın artışı malzemenin enerjiyi depolama ve dağıtabilme özelliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Çizelge 5.5'te AlB_2-01 ve $Al-01$ patlayıcılarının tek eksenli çekme testi sonucunda elde edilen gerinim ve gerilim değerleri verilmiştir. Çizelgeden, bu iki patlayıcının benzer gerilim değerlerine sahip olduğu ancak AlB_2-01 patlayıcısının gerinim değerinin $Al-01$ patlayıcısının yaklaşık iki (2) katı olduğu görölmektedir. Aynı zamanda, gerinim değerlerinde olduğu gibi AlB_2-01 patlayıcısının kısıtlı alandaki pik şiddetinin $Al-01$ patlayıcısına göre daha yüksek olması AlB_2-01 patlayıcısının polimer zincir esnekliğinin ve mobilitesinin $Al-01$ patlayıcısından daha yüksek olduğunu işaret etmektedir.

Daha yüksek kısıtlı alan pik şiddetine ve dolayısıyla polimer esnekliğine sahip olan AlB_2-01 patlayıcısının kısıtlı alandaki camsı geçiş sıcaklığının ($T_{g_{kısıtlı}}$) da $Al-01$ patlayıcısından daha yüksek olmasının birçok nedeni olabilir. Bunlardan ilki kısıtlı ve kısıtsız alanlardaki piklerin birbirinden ayrı olmaması ve etkilerinin $\tan(\delta)$ eğrisinde birleşik şekilde gözlemlenmesidir. Kısıtsız alandaki pik, kısıtlı alandaki pikin ve

dolayısıyla belirlenen Tg değerinin belirli bir miktarda kaymasına neden olabilmektedir. Bir diğer neden ise AIB₂ molekülünün alüminyum molekülüne göre daha kalabalık bir yapıda olmasıdır. Bu kalabalık yapı patlayıcı hareketliliğini kısıtlayarak Tg değerinin yükselmesine neden olabilir. Buna ek olarak, AIB₂ molekülünün polimer zincirleri ile etkileşiminin alüminyuma göre daha yüksek olması, AIB₂-01 patlayıcısının Tg değerinin Al-01 patlayıcısından daha yüksek olmasına neden olabilir.



Şekil 5.4. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların tan(δ) değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırılması

Çizelge 5.9. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların kısıtlı ve kısıtsız alandaki piklerinin oluştuğu camsı geçiş sıcaklıklarının ve piklerin altında kalan alanların karşılaştırılması

Patlayıcılar	Tg (kısıtsız)	Kısıtsız alandaki pikin altında kalan alan (1. Pik)	Tg (kısıtlı)	Kısıtlı alandaki pikin altında kalan alan (2. Pik)
Al-01	-74 ± 1	17,18	-17 ± 1	13,96
MKB-12	-74 ± 1	11,06	-5 ± 1	18,81
AIB ₂ -01	-72 ± 1	16,80	-11 ± 1	26,66
MgB ₂ -01	-75 ± 1	8,96	-8 ± 1	19,52
AIB ₁₂ -01	-75 ± 1	12,29	-21 ± 1	18,39

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların kendiliğinden tutuşma sıcaklıkları Çizelge 5.10'da karşılaştırılmıştır. Kendi kendine ısınmanın ve ardından tutuşmanın meydana geldiği en düşük sıcaklık, kendiliğinden tutuşma sıcaklığıdır ve patlayıcının görece duyarsız olması için bu değerin mümkün olduğunca yüksek olması gerekmektedir. Çizelgeden, üretilen tüm patlayıcıların aynı enerjik dolgu malzemesini aynı oranda içermeleri sebebiyle kendiliğinden tutuşma sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.10. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların kendiliğinden tutuşma sıcaklıklarının karşılaştırılması

Patlayıcı	Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı (°C)
Al-01	249 ± 3
MKB-12	245 ± 3
AlB ₂ -01	244 ± 3
MgB ₂ -01	250 ± 3
AlB ₁₂ -01	248 ± 3

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların tetiklendiği sürtünme kuvvetleri Çizelge 5.11'de karşılaştırılmıştır. Patlayıcılar, yaşam döngüleri boyunca kendi partikülleri arasındaki veya patlayıcı partikülleri ile çeşitli çalışma yüzeyleri arasındaki sürtünmeye maruz kalırlar. Sürtünme, uygun koşullar altında patlayıcının tetiklenmesine yol açabilir. Patlayıcılarda bu sürtünme kuvvetinin 360 N'dan daha yüksek olması tercih edilmektedir. Çizelgeden, üretilen tüm patlayıcıların uygulanan en yüksek sürtünme kuvvetinde (360 N) dahi tetiklenmedikleri görülmektedir. Bu da üretilen tüm patlayıcıların sürtünmeye karşı duyarsızlıklarının yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.11. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların tetiklendiği sürtünme kuvvetlerinin karşılaştırılması

Patlayıcı	Patlayıcıların Tetiklendiği Sürtünme Kuvveti, N
Al-01	>360
MKB-12	>360
AlB ₂ -01	>360
MgB ₂ -01	>360
AlB ₁₂ -01	>360

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların kalorifik enerjilerinin ve Al-01 patlayıcısından % farklılıkları Çizelge 5.12’de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden, AlB₁₂-01 patlayıcısı hariç diğer tüm patlayıcıların kalorifik enerji değerlerinin Al-01 referans patlayıcısından daha yüksek olduğu görülmektedir. Patlayıcıdaki bor miktarının artışı borun tam olarak yakılamamasından dolayı kalorifik değer azalmasına neden olmaktadır. MKB-12 ve MgB₂-01 patlayıcılarının diğerlerinden daha yüksek kalorifik enerji değerlerine sahip olması ise, tutuşma sıcaklığı alüminyumdan daha yüksek olan magnezyum içermelerinden ve dolayısıyla magnezyumun yanması sonucu açığa çıkan yüksek ısının borun yanma verimini arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.12. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların kalorifik enerjilerinin ve referans patlayıcıdan (Al-01) % farklılıklarının karşılaştırılması

Patlayıcı	Kalorifik Enerji, cal/g	Kalorifik Değerin Al-01’den % Farklılığı
Al-01	3506 ± 10	-
MKB-12	4702 ± 10	34,11
AlB ₂ -01	4107 ± 10	17,16
MgB ₂ -01	5112 ± 10	45,81
AlB ₁₂ -01	3124 ± 10	-10,90

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların infilak hızları Çizelge 5.13’te karşılaştırılmıştır. İnfilak hızı (ing. velocity

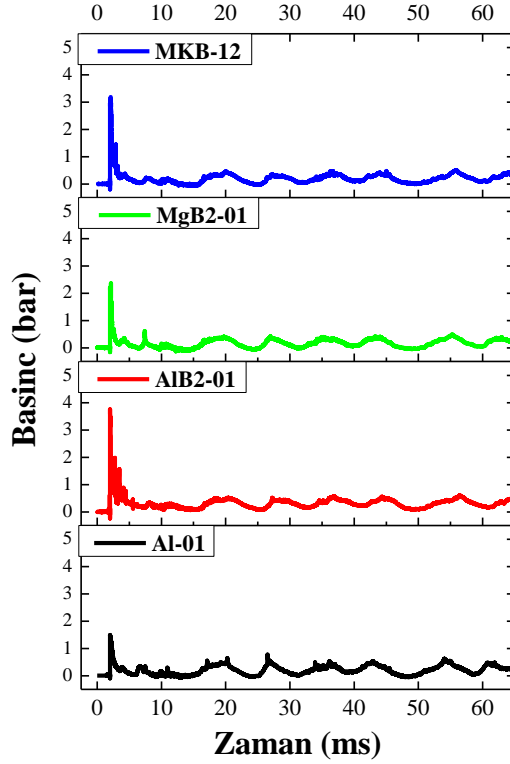
of detonation, VOD) ise, patlamanın başladığı noktada oluşan patlama dalgasının patlayıcı boyunca ilerleme hızına denmektedir. Bir patlayıcının infilak hızı yalnızca şok dalgasının hızına bağlıdır. Patlayıcı performansı ise her zaman infilak hızı ile doğrudan ilişkilidir. Çizelgeden Al-01 referans patlayıcısı ile AlB₂-01 patlayıcısının infilak hızlarının birbirine yakın olduğu ancak MKB-12 ve MgB₂-01 patlayıcılarının infilak hızlarının Al-01 referans patlayıcısından düşük olduğu görülmektedir. MKB-12 ve MgB₂-01 patlayıcılarının daha düşük infilak hızlarına sahip olması, patlayıcı bileşenlerinin birbirleriyle uyumluluğunu tanımlamak için kullanılan vakum ısı kararlılık analizinde açığa çıkardıkları gaz miktarlarının ve ısı genleşme katsayılarının yüksek olmasından dolayı çatlak ve boşluklu yapılara sahip olmaları ve dolayısıyla infilakın patlayıcılar üzerindeki ilerleyişinde kopuklukların olması ile açıklanabilir. Bu özelliğin ölçülebilmesi için patlayıcının büyük ölçekli üretimi gerekmektedir ancak AlB₂ patlayıcısı işlenebilir özellikte olmadığı için büyük ölçekli üretimi yapılamamış ve patlayıcının infilak hızı ölçülememiştir.

Çizelge 5.13. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların infilak hızlarının karşılaştırılması

Patlayıcı	İnfilak Hızı (m/s)
Al-01	6753 ± 100
MKB-12	6552 ± 100
AlB ₂ -01	6706 ± 100
MgB ₂ -01	5823 ± 100

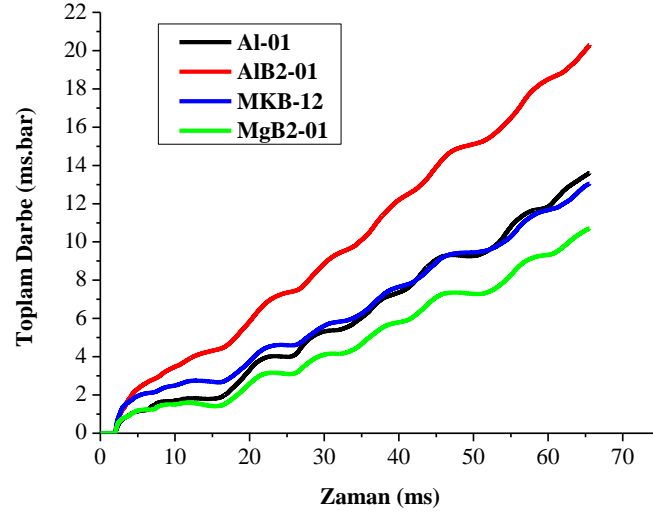
Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların meydana getirdikleri şok basınçlarının zamanla değişimleri Şekil 5.5'te karşılaştırılmıştır. Patlayıcıların patlaması sonucu açığa çıkan şok dalgasının yarattığı basınca şok basıncı (ing. blast pressure) denmektedir. Patlamadan hemen sonra şok basıncında çok keskin bir artış görülür ardından basınç zamanla hızlı bir şekilde azalır ve sıfıra yaklaşır. Şok basıncı, patlayıcıların tahrip gücünü ifade etmektedir. Şekilden, tüm patlayıcıların en yüksek şok basıncı değerlerinin alüminyum katkılı referans patlayıcıdan (Al-01) daha yüksek olduğu görülmektedir. Hem en yüksek gerçek yoğunluk hem de en yüksek basınç değerine (tahrip gücüne) sahip patlayıcı, AlB₂ katkılı yüksek tahrip etkili patlayıcı olmuştur. Bu özelliğin ölçülebilmesi için patlayıcının büyük ölçekli üretimi

gerekmektedir ancak AlB_{12} patlayıcısı işlenebilir özellikte olmadığı için büyük ölçekli üretimi yapılamamış ve şok basıncı değeri ölçülememiştir.



Şekil 5.5. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür (AlB_2 ve MgB_2) katkılı patlayıcıların meydana getirdikleri şok basınçlarının zamanla değişimlerinin karşılaştırılması

Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların meydana getirdikleri toplam darbelerin zamanla değişimleri Şekil 5.6'da karşılaştırılmıştır. Toplam darbe (ing. impulse), patlama nedeniyle bir yapıya birim alan başına uygulanan toplam kuvvetle ilgilidir. Patlayıcıların ürettiği şok dalgası toplam darbesinin doğru bir şekilde ölçülmesi, patlayıcıların hedefler üzerindeki hasar etkisinin değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Şekilden, MKB katkılı patlayıcının yarattığı darbenin referans patlayıcıya (Al-01) benzer, MgB_2 katkılı patlayıcının yarattığı darbenin referans patlayıcıdan düşük, AlB_2 -01 patlayıcısının yarattığı darbenin ise referans patlayıcıdan %66,7 oranında daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu özelliğin ölçülebilmesi için patlayıcının büyük ölçekli üretimi gerekmektedir ancak AlB_{12} patlayıcısı işlenebilir özellikte olmadığı için büyük ölçekli üretimi yapılamamış ve darbe özelliği ölçülememiştir.



Şekil 5.6. Optimum formülasyonda üretilen alüminyum (referans), MKB ve metal borür katkılı patlayıcıların meydana getirdikleri toplam darbelerin zamanla değişimlerinin karşılaştırılması

Dünya bor rezervlerinin oldukça büyük bir kısmına sahip olan Türkiye'de borun farklı amaçlar için kullanım alanlarının araştırılması ülkemiz açısından oldukça önemlidir. Literatürde bor ve bor bileşiklerinin savunma sanayiinde kullanımı üzerine çalışmalar mevcuttur. Bu tez çalışmasında askeri amaçlar için çoğunlukla kullanılan yüksek tahrip etkili patlayıcılarda metal yakıt olarak yer alan alüminyumun yerine, metal kaplı bor (magnezyum kaplı bor, MKB) ve metal borürler (AlB_2 , MgB_2 ve AlB_{12}) gibi bor türevlerinin kullanıldığı patlayıcıların geliştirilmesi amaçlanmıştır ve belirtilen optimum formülasyonda AlB_{12} katkılı patlayıcı hariç, MKB, AlB_2 ve MgB_2 katkılı patlayıcılar başarıyla üretilmiştir. Deneysel sonuçlar, üretilen AlB_2 patlayıcısının akma özelliği hariç genel olarak diğer tüm fiziksel, mekanik ve ısıl özelliklerinin referans alüminyum katkılı patlayıcı ile benzer, performans özelliklerinden kalorifik enerji ve darbenin ise referans patlayıcıdan oldukça yüksek olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmanın devamında, geliştirilen patlayıcıların zayıf özelliklerinin ve patlayıcı formülasyonunun iyileştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılabilir, metal yakıt olarak daha farklı metal kaplı bor ve metal borürlerin kullanımı araştırılabilir. Ayrıca patlayıcıların büyük ölçekli üretimi için tasarım çalışmaları yapılabilir.

Bu çalışma Türkiye'de ilk defa gerçekleştirilmiş olup, savunma sanayiimize önemli katkıların olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] P.A. Politzer, J.S. Murray, *Energetic Materials: Part 2. Detonation, Combustion*, Elsevier Science, **2003**.
- [2] D.M. Badgujar, M.B. Talawar, S.N. Asthana, P.P. Mahulikar, *Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview*, *J. Hazard. Mater.* 151 (**2008**) 289–305.
- [3] L.E. Fried, M.R. Manaa, P.F. Pagoria, R.L. Simpson, *Design and Synthesis of Energetic Materials*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (**2001**) 291–321.
- [4] T. Urbanski, *Chemistry and Technology of Explosives*, PWN-Polish Scientific Publishers, Pergamon Press, **1964**.
- [5] P.F. Pagoria, G.S. Lee, A.R. Mitchell, R.D. Schmidt, *A review of energetic materials synthesis*, *Thermochim. Acta* 384 (**2002**) 187–204.
- [6] U.S.D. of the Army, *Military Explosives*, Headquarters, Department of the Army, **1989**.
- [7] T. Atalar, D. Çetin, T. Yücel, A. Koç, A. Sevinç, A. Çetin, B. Tabak, B. Kamışlı, B. Bilgiç, E. Bayar, E. Yıldız, E.Y. Yazıcıoğlu, E. Tatlı, F. Yıldırım, K.E. Ercan, H. Eşiyok, M. Budak, M. Bozdemir, N. Demirkaya, N.E. Yılmaz, O.B. Koç, S. Göker, S. Şamiloğlu, T. Önel, *Enerjik Malzemeler OTAĞ Sonuç Raporu*, **2022**.
- [8] J. Akhavan, *The Chemistry of Explosives*, R. Chem. Soc. Edition 2 (**2004**).
- [9] T.L. Davis, *The Chemistry of Powder and Explosives*, Angriff Press, **1972**.
- [10] T. Atalar, *Molecular Design of Some Potential Explosives*, Middle East Technical University, **2009**.
- [11] J.P. Agrawal, *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, Wiley-VCH, **2010**.
- [12] R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg, *Explosives*, 7th ed., Wiley, **2016**.
- [13] F. Zapata, C. García-Ruiz, *Chemical Classification of Explosives*, *Crit Rev Anal Chem* 51 (**2021**) 656–673.
- [14] N. Mehta, K. Oyler, G. Cheng, A. Shah, J. Marin, K. Yee, *Primary Explosives*, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie* 640 (**2014**) 1309–1313.
- [15] R. Matyás, J. Pachman, *Primary Explosives*, **2013**.
- [16] U. Teipel, *Energetic materials : particle processing and characterization*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [17] R.E. Hollands Murray, I. E. P., *Cast Explosive Composition*, **2010**.
- [18] T.C. McGregor, K.A. Clark, M. Beyard, K. Sandagger, *Qualification Testing for PBXN-113 Containing Reclaimed HMX*, in: *NDIA-IMEMG Insensitive Munitions Energ. Mater. Technol. Symp.*, **2006**.

- [19] D.J. Kasprzyk, D.A. Bell, R.L. Flesner, S.A. Larson, Characterization of a Slurry Process Used to Make a Plastic-Bonded Explosive, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 24 (1999) 333–338.
- [20] D. Simic, J. Petković, A. Milojković, S. Brzic, Influence of Composition on the Processability of Thermobaric Explosives, *Sci. Tech. Rev.* 63 (2013) 19–20.
- [21] G.A. Yılmaz, D. Şen, Z.T. Kaya, T. Tinçer, Effect of inert plasticizers on mechanical, thermal, and sensitivity properties of polyurethane-based plastic bonded explosives, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014).
- [22] H.-S. Kim, Improvement of Mechanical Properties of Plastic Bonded Explosive Using Neutral Polymeric Bonding Agent, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 24 (1999) 96–98.
- [23] G.A. Yılmaz, Effect of Plasticizers on Mechanical/Thermal/Insensitivity Properties of Cast Polymer Bonded Explosives, Middle East Technical University, **2013**.
- [24] K. Zhong, L. Niu, C. Zhang, Atomic insight into the thermobaric effect of aluminized explosives, *FirePhysChem* (2021).
- [25] T.M. Klapötke, S. Cudziło, W.A. Trzciński, J. Paszula, L. Bauer, C. Riedelsheimer, J.T. Lechner, Performance of TKX-50 in thermobaric explosives, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 48 (2023) e202300010.
- [26] H. Eşiyok, A study on hydroxyl terminated polyether based composite propellants , Orta Doğu Teknik Üniversitesi, **2016**.
- [27] S. Lee, J. Choi, I.-K. Hong, J. Lee, Curing behavior of polyurethane as a binder for polymer-bonded explosives, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 980–985.
- [28] J. Huang, L. Zhang, Effects of NCO/OH molar ratio on structure and properties of graft-interpenetrating polymer networks from polyurethane and nitrolignin, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 2287–2294.
- [29] G. Mir Mohamad Sadeghi, M. Sayaf, From PET Waste to Novel Polyurethanes, in: *Mater. Recycl. - Trends Perspect.*, **2012**: pp. 357–390.
- [30] R. Gogoi, M. Alam, R. Khandal, Effect of increasing NCO/OH molar ratio on the physicomechanical and thermal properties of isocyanate terminated polyurethane prepolymer, *Int. J. Basic Appl. Sci.* 3 (2014) 118–123.
- [31] L. Türker, Thermobaric and enhanced blast explosives (TBX and EBX), *Def. Technol.* 12 (2016) 423–445.
- [32] R.A. Schaefer, S.M. Nicolich, Development and evaluation of new high blast explosives, 36th Int. Conf. ICT V9 (2005).
- [33] E.N. Kirk, V. Riffe, S.L. Jones, M.D. Lowell, Thermobaric Explosives and Compositions, and Articles of Manufacture and Methods Regarding the Same, **2010**.
- [34] X.L. Xing, S.X. Zhao, Z.Y. Wang, G.T. Ge, Discussions on Thermobaric Explosives (TBXs), *Propellants, Explos. Pyrotech.* 39 (2014) 14–17.
- [35] MIL-E-82901, Explosive, Plastic-Bonded, Cast PBXN-110, **1995**.

- [36] T.M. Klapötke, *Chemistry of High-Energy Materials*, 2nd ed., De Gruyter, **2012**.
- [37] M. Sućeska, *Test Methods for Explosives*, 1st ed., Springer New York, NY, **1995**.
- [38] J. Harris, *Friction Sensitivity of Primary Explosives*, US Army Armament Research & Development Command, Picatinny Arsenal, NJ, USA, **1982**.
- [39] Anon.: *ICRPG Solid Propellant Mechanical Behavior Manual*, CPIA Publ. 21, **1963**.
- [40] Z.T. Kaya, *Investigation of Slow Cook-Off Characteristics of Selfigniting Energetic Materials*, Middle East Technical University, **2022**.
- [41] B. Vogelsanger, *Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives*, *Chim. Int. J. Chem.* 58 (**2004**) 401–408.
- [42] MIL-E-82886, *Explosive, Plastic-Bonded, Cast PBXN-109*, **1993**.
- [43] G. He, X. Zhou, J. Liu, J. Zhang, L. Pan, S. Liu, Synergetic enhancement of thermal conductivity for highly explosive-filled polymer composites through hybrid carbon nanomaterials, *Polym. Compos.* 39 (**2018**) E1452–E1462.
- [44] X.-W. Wei, S.-L. Wu, X. Tang, Numerical calculation and experimental study on thermal damage of HMX based polymer bonded explosive, *Huozhayao Xuebao/Chinese J. Explos. Propellants* 37 (**2014**) 9–13 and 29.
- [45] M. Jaidann, H. Abou-Rachid, X. Lafleur-Lambert, L.-S. Lussier, N. Gagnon, J. Brisson, Modeling and measurement of glass transition temperatures of energetic and inert systems, *Polym. Eng. Sci.* 48 (**2008**) 1141–1150.
- [46] R.G. Stacer, D.M. Husband, Molecular structure of the ideal solid propellant binder, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 16 (**1991**) 167–176.
- [47] M.A. Bohn, Modelling of loss factors of elastomer binders of high explosive charges and composite rocket propellants used to follow ageing, (n.d.).
- [48] R. Weinheimer, *Properties of Selected High Explosives*, **2000**.
- [49] J.R. Centre, I. for the P. and S. of the Citizen, V. Karlos, B. Viaccoz, G. Solomos, Calculation of blast loads for application to structural components, Publications Office, **2013**.
- [50] R. Izadifard, M. Foroutan, Blastwave parameters assessment at different altitude using numerical simulation, *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 34 (**2010**).
- [51] Q.P. Xu, Y.L. Zhang, X.J. Wang, J.J. Su, Y. Liu, F.L. Huang, Experimental Performance Assessment of Layered Thermobaric Explosive in an Explosion Chamber, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 45 (**2020**) 1729–1735.
- [52] B. Kalpakli, E.B. Acar, A. Ulas, Improved combustion model of boron particles for ducted rocket combustion chambers, *Combust. Flame* 179 (**2017**) 267–279.
- [53] X.L. Li, W. Cao, Q.G. Song, D.Y. Gao, B.H. Zheng, X.L. Guo, Y. Lu, X.A. Wang, Study on Energy Output Characteristics of Explosives Containing B/Al in the Air Blast, *Combust. Explos. Shock Waves* 55 (**2019**) 723–731.
- [54] S. Xu, Y. Chen, X. Chen, D. Wu, D. Liu, Combustion heat of the Al/B powder and its application in metallized explosives in underwater explosions, *Combust.*

- Explos. Shock Waves 52 (2016) 342–349.
- [55] W. Cao, Q. Song, D. Gao, Y. Han, S. Xu, X. Lu, X. Guo, Detonation Characteristics of an Aluminized Explosive Added with Boron and Magnesium Hydride, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 44 (2019) 1393–1399.
- [56] A. Ulas, K.K. Kuo, C. Gotzmer, Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments, *Combust. Flame* 127 (2001) 1935–1957.
- [57] M.L. Whittaker, R.A. Cutler, Synthesis, characterization and energetic performance of metal boride compounds for insensitive energetic materials, The University of Utah, 2012.
- [58] A. Nandi, M. Ghosh, S. Newale, A. Jadhav, H. Prasanth, R. Pandey, Formation of Boric Acid by Surface Oxidation of Amorphous Boron Powder: Characterization and Quantitative Estimation, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 9 (2012) 387–398.
- [59] N.H. Yen, L.Y. Wang, Reactive Metals in Explosives, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 37 (2012) 143–155.
- [60] I. Zhukov, A. Vorozhtsov, V. Promakhov, Y. Dubkova, A. Zhukov, A. Khrustalyov, Powders of metal borides obtained by the SHS method and low-temperature plasma, *MATEC Web Conf.* 243 (2018) 15.
- [61] A.G. Korotkikh, V.A. Arkhipov, K. V Slyusarsky, I. V Sorokin, Study of Ignition of High-Energy Materials with Boron and Aluminum and Titanium Diborides, *Combust. Explos. Shock Waves* 54 (2018) 350–356.
- [62] M. Whittaker, R. Cutler, P. Anderson, Boride-Based Materials for Energetic Applications, *MRS Proc.* 1405 (2012).
- [63] M. Gök, Ö. Cihan, Energetic Materials and Metal Borides for Solid Propellant Rocket Engines, 3 (2020) 109–119.
- [64] MIL-DTL-45444C, Detail Specification: HMX (Cyclotetramethylenetetranitramine), (1996).
- [65] MIL-PRF-23950B(AS), Performance Specification: Aluminum Powder, Spherical, 1997.
- [66] Q. Zhang, Y. Shu, N. Liu, X. Lu, Y. Shu, X. Wang, H. Mo, M. Xu, Hydroxyl Terminated Polybutadiene: Chemical Modification and Application of these Modifiers in Propellants and Explosives, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 16 (2019) 153–193.
- [67] MIL-P-82809(OS), Military Specification: Polymer, Liquid, Hydroxyl Terminated Polybutadiene, with Antioxidant, (1989).
- [68] AS2328, Naval Air Systems Command Department of the Navy Material Specification Isodecyl Pelargonate, 1971.
- [69] MIL-T-82825(OS), Military Specification of Triphenylbismuth, 1989.
- [70] DOD-D-82727, Military Specification of Dibuthyltin Dilaurat, 1983.
- [71] MIL-L-82661 Military Specification, Lecithin, Technical, (1977).
- [72] MIL-C-85498, Military Specification: Curing Agents, Dimeryl-Di-Isocyanate and

Isophorone Di-Isocyanate, **1981**.

- [73] AOP-7: Manual of Data Requirements and Tests for the Qualification of Explosive Materials for Military Use, North Atlantic Treaty Organization, **2003**.
- [74] STANAG 4581: Explosives; Assessment of Ageing Characteristics of Composite Propellants Containing an Inert Binder, NATO Standardization Agency, **2017**.
- [75] STANAG 4506: Explosive Materials, Physical/Mechanical Properties Uniaxial Tensile Test, NATO Standardization Agency, **2000**.
- [76] STANAG 4525: Explosives, Physical/Mechanical Properties, Thermomechanical Analysis for Determining the Coefficient of Linear Thermal Expansion (TMA), NATO Standardization Agency, **2001**.
- [77] H. Eşiyok, M. Candarli, Theoretical and experimental packing density study of hydroxyl terminated polybutadiene-ammo-nium perchlorate based propellant and its influence on burning rate, *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propuls.* 13 (**2014**) 455–469.
- [78] J.A. Condon, The Effect of Oxidizer Particle Size Distribution on The Steady State Combustion, Erosive Burning and Nonsteady State Combustion of Polydisperse Composite Solid Propellant, Purdue University, **1978**.
- [79] S. Jain, D. Mehilal, P.P. Singh, B. Bhattacharya, Evaluation of Potassium Perchlorate as a Burning Rate Modifier in Composite Propellant Formulations, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* Vol. 13, n (**2016**) 231–245.
- [80] M. Ferrapontoff Lemos, G. Mussbach, B. Manfred, Evaluation of Filler Effects on the Dynamic Mechanical Behavior of HTPB-Elastomer Used as Binder in Exemplary Composite Formulations, *J. Aerosp. Technol. Manag.* 9 (**2017**) 379–388.