



Nitroselüloz Bazlı Yakıtların Depolama Ömürlerine Ortam Koşullarının Etkisinin İncelenmesi

Investigation Of The Effect Of Ambient Conditions On The Storage Life Of Nitrocellulose Based Fuels

Mehmet Çağlayan^{1*}, Muharrem Pul², Ayşegül Ülkü Metin³

¹Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Savunma Teknolojileri ABD 71450, Yahşihan, Kırıkkale, TÜRKİYE

²Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale Meslek Yüksekokulu, 71450, Yahşihan, Kırıkkale, TÜRKİYE

³Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 71450, Yahşihan, Kırıkkale, TÜRKİYE

Başvuru/Received: 23/06/2022

Kabul / Accepted: 15/11/2022

Çevrimiçi Basım / Published Online: 31/01/2023

Son Versiyon/Final Version: 31/01/2023

Öz

Bu çalışmanın konusu olan mühimmatlara ait yakıtlar her türlü iklim koşullarına (titreşim, alçak ve yüksek rakım, hava araçlarında yüksek irtifa, aşırı sıcaklık, nem vb.) maruz kalmaktadır. Bu sebeple üretim sonrası verilen depolama ömrünü daha kısa sürede tamamlamakta ve kendiliğinden infilak edebilmektedir. Bu maksatla çift bazlı yakıtın maruz kaldığı çevresel etkileri simüle edilebilmesi için üç farklı sıcaklıkta (60°C-70°C-80°C) ve %60 nem koşulları sağlanarak hızlı yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Yaşlandırma işlemi tamamlanan yakıtın fiziksel ve kimyasal değişimleri gözlemlenerek çeşitli testler uygulanmıştır. Stabilizör miktarı tayini testi sonucunda stabilizör miktarının minimum % 0,2 w/w değerinin altına düştüğü, hızlı yaşlanma etkisi ile stabilizör miktarının azaldığı gözlenmiştir. Nem tayini testinde nem miktarının maksimum %0,6 değerini aşmadığı, kalori değeri ölçümü testinde kalori değerinin 836-864 cal/g değerleri arasında kaldığı, ısı akış kalorimetresi (HFC) ile yapılan kararlılık testinde ısı akış miktarının maksimum 114 µw/g değerini aşmadığı gözlemlenmiştir. SEM mikroskobu ile yakıtların yapısı görüntülenerek doğal yaşlanma ve hızlı yaşlandırma işlemleri sonrasında yakıtta meydana gelen değişimler gözlenmiştir. FTIR spektrumları alınarak doğal yaşlanmış ve hızlı yaşlandırılmış yakıt içinde meydana gelen kimyasal değişimler incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler

“Nitroselüloz Bazlı Yakıt, Stabilizör, Hızlı Yaşlanma, Kararlılık”

Abstract

The fuels of the munitions, which are the subject of this study, are exposed to all kinds of climatic conditions (vibration, low and high altitude, high altitude in aircraft, extreme temperature, humidity, etc.). For this reason, it completes the storage life given after production in a shorter time and can explode on its own. For this purpose, rapid aging process was applied at three different temperatures (60°C-70°C-80°C) and 60% humidity conditions in order to simulate the environmental effects that the dual-base fuel is exposed to. Various tests were applied by observing the physical and chemical changes of the fuel whose aging process was completed. As a result of the stabilizer amount determination test, it was observed that the amount of stabilizer decreased below the minimum 0.2% w/w value, and the amount of stabilizer decreased with the effect of rapid aging. It was observed that the moisture content did not exceed the maximum value of 0.6% in the moisture determination test, the calorific value remained between 836-864 cal/g in the calorific value measurement test, and the heat flow amount did not exceed the maximum 114 µw/g in the stability test performed with the heat flow calorimeter (HFC). With the SEM microscope, the structure of the fuels was visualized and the changes in the fuel after natural aging and rapid aging processes were observed. By taking the FTIR spectra, the chemical changes occurring in naturally aged and fast aged fuels were investigated.

Key Words

“Nitrocellulose Based Fuel, Stabilizer, Rapid Aging, Stability”

1.Giriş

Özellikle son yüzyılda devletlerin silahlanma yarışıyla birlikte, silah sektörü milyarlarca dolar hacmiyle en önemli sanayi sektörlerinin başında yerini almıştır. Hal böyle olunca bu sektöre yapılan yatırımlar ve Ar-Ge faaliyetleri de aynı şekilde gelişmeye devam etmektedir. Dolayısıyla, silah sistemleri ve bu sistemlerde kullanılan mühimmatlar üzerine yapılan akademik çalışma ve araştırmalarda giderek artmaktadır (Gonçalves et al. 2008; Zalewski and Wolszakiewicz 2011; Li et al. 2020; Rychly et al. 2012; Vogelsanger 2004; Elghafour et al. 2018). Mühimmatlar genel olarak tapa, mermi (ana imla hakkı), kuyruk, sevk barutu-sevk fişegi ve kapsül gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Mühimmatın en önemli kısmı olan sevk yakıtları katı ve sıvı olmak üzere iki ana grupta üretilmektedirler. Sıvı yakıtlar genellikle roketlerde kullanılmaktadır. Yakıcı olarak Nitrik asit (HNO_3), Nitrojen terraperoksit (N_2O_4), Flor (F_2), Oksijen (O_2), Hidrojen (H_2) kullanılır. Yanıcı olarak da Sıvı Hidrojen, Kerosene (parafin oil) $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, Hidrozin (N_2H_4), Propan (C_3H_8) ve Metan (CH_4) kullanılır. Katı yakıtlar içeriğine göre heterojen katı yakıt ve homejen katı yakıt olarak ikiye ayrılırlar. Heterojen yakıtlar roketlerde çok sık kullanılan kompozit yakıtlardır. Bu yakıtların oksitleyicisi uzay roketlerinde veya diğer profesyonel roketlerde de kullanılan amonyum perklorat adlı kimyasal maddedir. Homojen yakıtlar; enerjetik bileşen (Nitroselülöz, Nitrogliserin, Nitroguanidin vb.), plastikleştirici (Dibutylphthalate, polyester adipate, Dinitrotoluen vb.), bağlayıcı (Etil asetat vb.), stabilizör (Etil centralit, difenilamin, 2-Nitrodifenilamin vb.), bakırlaşma önleyici ajan (Kurşun yaprak kılıf, kalay vb.), alev azaltıcı (potasyum nitrat, potasyum sülfat vb.), aşınma önleyici ajan (titanyumdioksit,wax vb.), lubricant (Grafit) ve ilave proses malzemeleri vb. gibi bileşenlerden oluşmaktadır (Kenneth and Acharya 2012). Homojen yakıtlar yapılarına göre; tek bazlı (Nitroselülöz NC), çift bazlı (Nirtoselülöz NC, Nitrogliserin NGL) ve üç bazlı (Nirtoselülöz NC, Nitrogliserin NGL ve Nitroguanidin NGu) olarak adlandırılırlar. Günümüzde mühimmatların yakıtlarında büyük çoğunlukla çift bazlı yakıt kullanılmaktadır. Çift Bazlı yakıtlar, içeriğinde bulunan NC ilave olarak yüksek enerjili bir başka bileşen olan nitrik asit esteri içerirler. Bilinen en önemli nitrik asit esterleri; NGL, Dietilen Glikol Dinitrat, Trietilen Glikol Dinitrat, Metriol Trinitratır. Çift Bazlı (DB) yakıtların homojen yapıda olmaları diğer yakıt türleri içerisinde önemli bir avantaj sağlamaktadır. Daha kararlı bir yakıt çekirdeği mekanik özelliklerin kontrol edilebilir halde sabit tutulması noktasında öne çıkmaktadır (Bahadır 2020). Bu gibi özellikleri sayesinde çift bazlı roket yakıtları kompozit yakıtlara göre daha uzun ömürlü ve kararlıdır. Nitroselülöz içeren çift bazlı yakıtların üretim aşamasından sonra mühimmatlarda kullanım esnasında zamana bağlı olarak yaşlanmaya sebep olarak yapısal kararlılığını yitirmeye başlamaktadır. Yakıtın kararlılığını yitirmesi ile mühimmatlar depolama güvenliği azalmakta ve kendiliğinden infilak etme riski taşımaktadır.

Bütün patlayıcı madde türleri kararlılık dereceleriyle birbirlerinden ayrılırlar. Patlayıcı maddeler söz konusu olduğunda depolama koşulları büyük önem arz etmektedir. Bazı patlayıcı maddeler sıcağa, soğuğa, basınca ve sarsıntıya dayanıklı değildir. Bir patlayıcı maddenin kararlılığı; normal depolama koşulları altında muhafaza edilme sürelerinin uzunluğu ve onun askeri kullanıma uygunluğunun belirlenmesi açısından önem arz etmektedir. Bu şartlar göz önünde bulundurularak yakıtların kararlı olması gerekmektedir. Yakıtlarda kararlılığı sağlamak ve depolama güvenliğini artırmak amacıyla yakıt üretim aşamasında stabilizör denilen malzemeler eklenmektedir. Stabilizör madde miktarı zamana bağlı olarak (yaşlanma ile doğru orantılı) ve dış etkenler vasıtasıyla (sıcaklık, nem, UV, titreşim vb.) azalmaktadır. Stabilizör azalması ile yakıtın yapısından NO , NO_2 gazları çıkışı başlar. Devamında ise azalma ile yakıt kararlılığını yitirmesiyle depolama güvenliğinin tehlikeye girmesine sebep olur. Çift Bazlı yakıtlarda kararlaştırıcı (stabilizör) olarak; DPA (Difenil Amin), 2-NDPA (2-Nitrodifenil Amin), EC (Etil Santralit), MC (Metil Santralit), Tersiyer Bütil Atekol ve N-Metil-p-nitro-anilin kullanılmaktadır (Venkatachalam et al. 2002). Yaşlanma etkisi ile NC (Nitroselülöz) bazlı yakıtlarda zamana bağlı olarak stabilizör madde miktarında azalma, yapısında gelen bozunmadan kaynaklı NO ve NO_2 gazlarının açığa çıkması ve molekül ağırlığının azalması gibi etkilere sebep olmaktadır. Yaşlanma; ısı, nem, UV, malzeme etkileşimleri, ozon vb. sebeplere bağlıdır. Yaşlanma doğal yaşlanma (üretim sonrası depolarda geçen süre) ve hızlı yaşlanma (sıcaklık, nem, titreşim vb. etkilere maruz bırakılma) olarak ikiye ayrılır. Doğal yaşlanma normal saklama ve depolama koşullarından oluşmaktadır. Ömür belirleme çalışmaları için çok uzun süre gerektirir. Hızlı yaşlanma ise, Yakıtın 3, 5, 10 yıl veya ne kadar süre ile güvenilir bir şekilde depolanabileceği ve kullanılabilirliğinin belirlenmesi maksadıyla sistemli olarak yapılan (sıcaklık, nem, UV, titreşim, ozon vb.) yaşlandırma işlemlerine denir. Hızlı yaşlandırma işlemi ağırlıklı olarak sıcaklık ortamında yapılmaktadır. Sıcaklığa ilave olarak nem, titreşim ortamı uygulanarak da hızlı yaşlandırma işlemi yapılmaktadır. Literatür araştırıldığında nitroselülözün farklı ortam koşullarındaki davranışın araştırıldığı sınırlı sayıda çalışmaya ulaşılmaktadır (Chaia et al. 2020; Kaur et al. 2021; Li et al. 2021; Courty et al. 2021; Mattar et al. 2020; Ergun 2017).

Bu çalışmada mühimmatlarda da kullanılan çift bazlı yakıt, yüksek sıcaklık ve nem ortamında hızlı yaşlandırma işlemine tabi tutularak çevresel etkileri simüle edilmiştir. Doğal yaşlanmış (DY) ve hızlı yaşlandırma (HY) işlemleri sonrasında DY ve HY yakıt numunelerine nem tayini testi, stabilizör miktarı tayini testi, ısıl kararlılık tayini testi, kalorifik değer ölçüm testi, kütle kaybı testi, SEM incelemesi ve FTIR spektrumları alınarak yakıtta oluşan fiziksel, kimyasal vb. değişimler gözlemlenerek değerlendirilmeye çalışılmıştır.

2.Malzeme ve Yöntem

Deneyisel çalışmada yapılan test ve incelemelerde kullanılan çift bazlı yakıtın kimyasal bileşiminde nitroselülöz, nitrogliserin, di etil ftalat, 2-Nitrodifenil amin kurşun hekzoat, kurşun salisilat ve waks bulunmaktadır. Yakıtta yaşlandırma işleminde yaklaşık 70 mm taban çapında, 40 mm yüksekliğinde ve 100 cm^3 hacminde rodajlı kapaklı vezin kapları kullanılmıştır. Vezin kaplarına alınan yakıt numuneleri *Angelantani* marka 600 L ve 1000 L modeli, sıcaklık aralığı: $-70^\circ\text{C} / +180^\circ\text{C}$, bağıl nem aralığı: % 4 - % 98 arasında olan, hızlı ısıtma/soğutma yapabilen iki adet şartlandırma kabininde yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Hızlı yaşlandırma işlemi; 40°C ile 80°C arasında 10°C 'ar derecelik sıcaklık farkları ile, stabilizör kaybının minimum % 20, maksimum % 80'ine denk gelecek şekilde seçilen sıcaklıklarda yapılarak, belirli bekleme süreleri sonunda stabilizör miktarındaki değişimler kaydedilmiştir. Bu deneyisel

çalışmada hızlı yaşlandırma işlemi 60°C’da (30-60-90-120 gün), 70°C’da (14-28-42-56-70 gün) ve 80°C’da (4-8-12-16-20 gün), %60 nem ortamında sıcaklık ve nem simüle edilerek uygulanmıştır. Yapılan yaşlandırma işleminin başlangıç ve bitiş tarihleri ile deneysel parametreler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Çift Bazlı Yakıt Hızlı Yaşlandırma Değerleri

Süre	Sıcaklık			Bağıl Nem (%)
	60°C	70°C	80°C	
Gün	30	14	4	60
	60	28	8	
	90	42	12	
	120	56	16	
		70	20	

Doğal yaşlanmış ve Hızlı yaşlandırma işlemi tamamlanan yakıtlara sırasıyla Nem Tayini Testi, Stabilizör Miktarı Tayini, Isı Akış Miktarı Tayini Testi, Kalorifik Değer Ölçümü Testi, Ağırlık Kaybı Testi, FTIR spektrumu ve SEM Cihazında görüntüleri alınarak deneysel çalışmaları tamamlanmıştır.

Kalorifik Değer Ölçümü Testi, FTIR spektrumu ve SEM Cihazında görüntü alma işlemlerinde tek numune ile, diğer testlerde ise ikili numune ile testler yapılmıştır.

2.1.Nem Tayini

Nem tayini testi *BINDER* markalı *FD 115 E2* modeli fanlı etüvde yapılmıştır. Yaklaşık $10 \pm 0,2$ g yakıt numunesi, $100 \pm 2^\circ\text{C}$ ’da 2 saat bekletilmiştir. İki saat ısıtma işlemi sonrasında numuneler desikatör içinde soğumaya bırakıldıktan sonra, Eşitlik 1’e göre % nem miktarı hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Nem} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

Burada; W_1 kurutmadan önceki numune miktarı (g), W_2 kurutmadan sonraki numune miktarı (g)’dir.

2.2.Stabilizör Miktarı Tayini

Stabilizör miktarı tayini; *Agilent* marka *I200* serisi HPLC cihazında, 10 µL enjeksiyon hacminde, 1.0 mL/dak akış hızında, *Agilent Eclipse XDB-C8 (4.6 X 150 mm - 5 µm)* kolonda ve 40°C sıcaklıkta, 280 nm dalga boyunda, % 60 asetonitril - % 40 saf su taşıyıcı fazında ve *DAD* dedektör kullanılarak yapılmıştır. Yakıt içerisindeki stabilizör miktarı Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile (AOP-48 EDITION-II:2007)’ye göre tayin edilmiştir. Tayin için yaklaşık $1,0 \pm 0,1$ g test numunesi tartılarak erlenmayere alındı. Üzerine 250 mL asetonitril ilavesi yapılarak manyetik karıştırıcıda 4 saat 200 rpm hızında karıştırılarak ekstraksiyon yapıldı. Üzerine 50 ml % 2’lik CaCl_2 ilavesi yapılarak 45 dakika kadar numune içinde bulunan nitroselülozün (NC) tamamen dibe çökmesi sağlandı. Bu işlem sonucunda NC tabaka halinde erlenmayer dibine çöktürüldü. Nitroselülozün çökmesi sonucunda karışım enjektöre alınarak PTFE filtre yardımı ile süzüldü ve süzüntüden 1-2 mL viallere (numune kabı) alındı. Viallere alınan süzüntü HPLC cihazında test edildi.

2.3.HFC ile Isı Akış Miktarı Tayini

HFC testi *TA Instrument* markalı *HFC TAMIII* model cihazda (STANAG 4582:2001)’ye göre 80°C ’da 10 gün 14.4 saat sürede yapılmıştır. Yakıt 1-2 mm lik parçalar halinde kesildi, elde edilen parçalar iyice karıştırıldı ve karışımın test tüplerini dolduracak kadar en az 3 g numune spatül yardımıyla alındı. Numune tüpe alındıktan sonra test sıcaklığına ayarlanmış olan ısıtma bloğunda (80°C ’da) yaklaşık 24 saat şartlandırıldı. Bunun amacı ise ısı akış kalorimetresinin çok hassas ölçüm aralıklarına sahip olması sebebiyle yüksek ısı farkı gibi etkenlerden dolayı hatalı sonuç elde edilmesinin önlenmesidir. Aksi durumda cihaz hatalı sonuç verebilir. Bekleme süresi sonunda numune HFC cihazına bağlandı ve (STANAG 4582:2001)’ye göre 80°C ’da 10 gün 14.4 saat süre bekletildi. Şekil 1’de HFC test numunelerine ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 1. Bir Kısım HFC Test Numuneleri

2.4.Kalorifik Değer Ölçümü Testi

Kalorifik değer ölçümü testi *PARR* marka 1356 model bombalı kalorimetre cihazı ile yapılmıştır. Yaklaşık $1.0 \pm 0,2$ g test numunesi tartılarak numune kabına yerleştirildi. Yakma teli numuneye degecek şekilde numune kabına bağlandı. Cihazın bombasına bağlanan gazın (Argon gazı) basıncı numune üzerinden 40 atm basıncını geçmeyecek şekilde geçirilerek (yaklaşık 15 saniye) inert ortam sağlandı. Gaz geçirilen bomba cihaza bağlandı ve ateşleme yapıldıktan sonra bomba açıldı. Bomba içinde yanmanın ardından kalan tel uzunluğu ölçüldü. Başlangıçtaki tel miktarından çıkarılarak Eşitlik 2'ye göre yakıtın kalori değeri hesaplanmıştır.

$$\text{Kalori Değeri} = \frac{\text{Kalorimetre Kal.Değeri (cal)} - \text{Kullanılan(Yanan) telin kalori miktarı (cal)}}{\text{Numune Ağırlığı (g)}} \quad (2)$$

Burada; Kullanılan telin kalori miktarı (cal): Kullanılan (Yanan) tel uzunluğu (cm) x 2.3 cal/cm

2.5.Kütle Kaybı Testi

Kütle kaybı testi *OZM* markalı *UNB-HBA40* modeli *Uniblok* cihazında (ısıtma bloğunda) (AOP-7 Edition 2: 2003)'e göre 90°C 'de 5 gün aralıklarla ölçüm alınarak yapılmıştır. Doğal yaşlanmış $5,0 \pm 0,2$ g yakıt numunesi sabit tartıma getirilmiş olan cam tüp içine konuldu. Numune konulan cam tüplerin ağzı kapatılarak 90°C 'de metal ısıtma bloklarında ısıtıldı. (AOP-7 Edition 2: 2003)'e göre test sıcaklığı 90°C olduğundan her 5 günde bir tartım yapıldı. Zaman içerisinde tartım alınmasıyla gözlenen kütle kaybı hesabı Eşitlik 3 yardımıyla hesaplandı ve Kütle Kaybı-Zaman grafiği çizildi. (AOP-7 Edition 2: 2003)'e göre kütle kaybı miktarının %3'e ulaştığı noktada test sonlandırılmalıdır. Teorik olarak yakıtın kütle kaybı 20-25 gün arasına denk gelmektedir. Bu çalışmada yakıtın tamamen bozunmasını görebilmek amacıyla son noktaya kadar gidilmesi ve gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Bu maksatla teste devam edilmiş ve yakıtın 36.gün sonunda tamamen bozunduğu gözlemlenmiştir. Kütle Kaybı Numune-1 için % 33,2413 ve Numune-2 için % 37,5974 olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kütle Kaybı} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (3)$$

Burada; W_1 numunenin ilk ağırlığı (g), W_2 numunenin son ağırlığı (g)'dir.

2.7.FTIR Testi

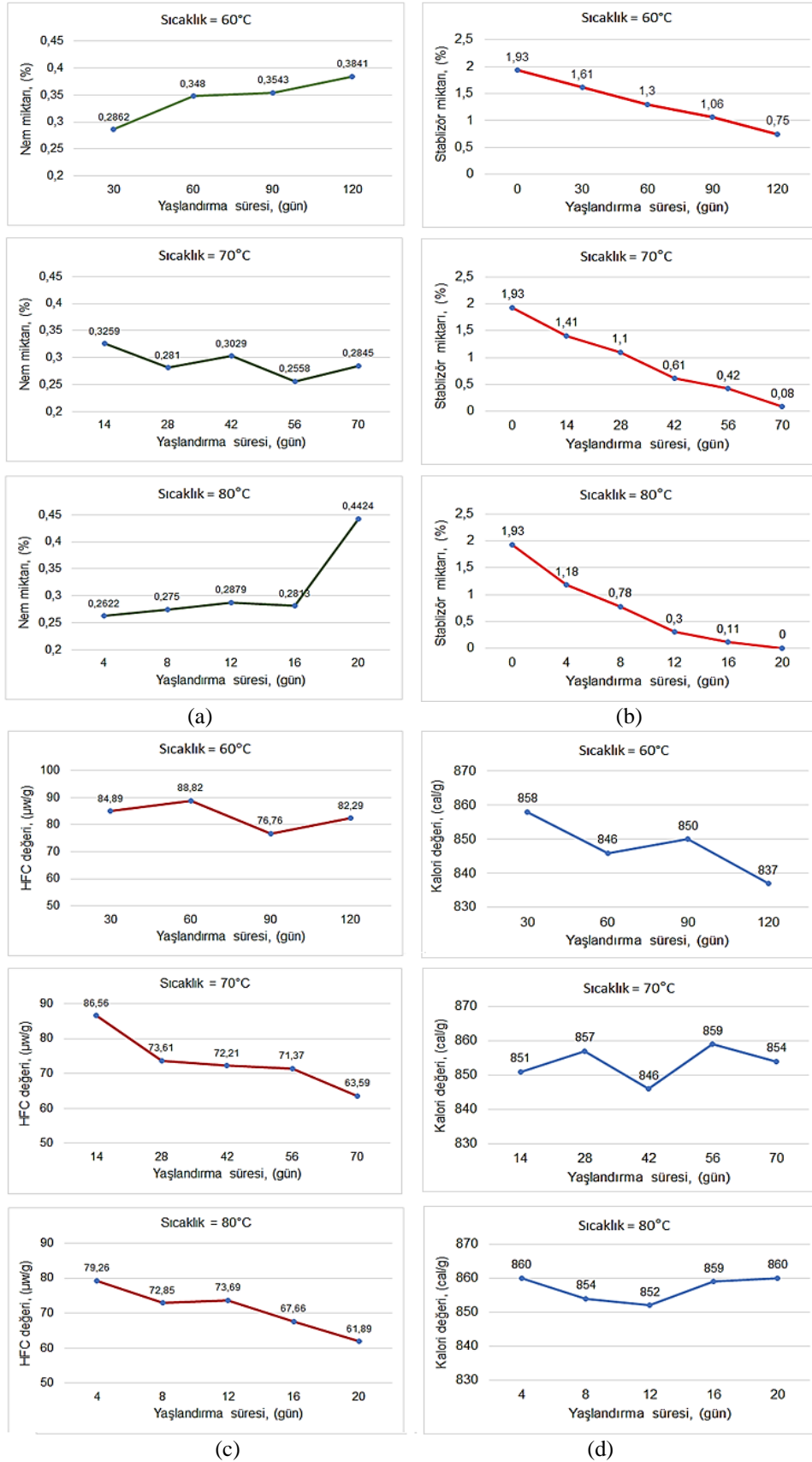
Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) testi *Perkin Elmer* markalı *Spectrum-100* modeli cihazda yapılmıştır. FTIR cihazı ile kızılötesi dalga boyunda ($0,75-1000 \mu\text{m}$ arası) ışınım yayılımı ile elde edilen spektrumlar ile maddelerin yapısında bulunan kimyasal bağların tespit edilmesi amaçlanmıştır. DY ve HY test numuneleri yaklaşık 0.5 ± 0.1 mm çaplarındadır. Bu sebeple numunelere küçültme işlemi uygulanmadan teste tabi tutulmuştur. Numune cihaza yerleştirilmeden önce Background spektrumu alındı. Daha sonra yakıt numunesi cihaza yerleştirildi ve dalga boyu taraması yapılarak spektrum alındı. Spektrum sonucuna göre elde edilen grafikten cihazın kütüphanesinden numuneler % uygunluk seviyesine göre (bu madde % 99 A olabilir gibi) sıralı liste vermektedir. DY yakıt numunemizin elde edilen FTIR spektrumuna göre yapılan test sonucunda cihaz malzeme cinsini 0,970134 olasılıkla "NX026.SP NX026, NGDP 0.15/1-12.0, GUNPOWDER SMOKELESS DB, EXPLOSA, COP" (Dumansız çift bazlı barut, patlama, COP) olduğu görülmüştür.

2.8.Mikroyapı (SEM) İncelemesi

Doğal yaşlanma ve hızlı yaşlandırma sonrası numunelerin yapısında meydana gelen değişimleri gözlemlenmek ve değerlendirme yapmak amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemesi yapılmıştır. SEM cihazı ile $\times 100$, $\times 500$ ve $\times 1500$ büyütmelemlerde yakıtın 3 farklı bölgesinden görüntüler alınmıştır. Görüntü alma işlemi Kırıkkale Üniversitesi'nde bulunan KÜBTUAM laboratuvarında *JEOL* markalı *JSM 5600* modeli elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

3.Bulgular ve Tartışma

Bu deneysel çalışmadan elde edilen numuneler üzerinde yapılan nem tayini, stabilizör miktarı tayini, HFC testi ve Kalorifik Değer Ölçüm testi sonuçlarına göre çizilen grafikler toplu olarak Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. 60°C, 70°C, 80°C’de 4, 8, 12, 16 Ve 24 Gün Süreyle Yaşlandırılan Numunelerin (A) Nem Tayini, (B) Stabilizör Miktarı Tayini, (C) HFC, (D) Kalorifik Değer Ölçüm Testi Sonuçları

3.1. Nem Tayini Değerlendirmesi

Doğal yaşlanma ve Hızlı yaşlandırma sonrası yapılan Nem Tayininde elde edilen değerler kullanılarak çizilen grafikler Şekil 2a' da toplu olarak verilmiştir. Çift bazlı yakıtın % 60 nem ile yaşlanma sonrası nem miktarı sonucu üretim değeri maksimum % 0,6 olması istenmektedir. Test için numuneler gram cinsinden tartılarak alınmıştır. Elde edilen test sonuçlarına göre nem miktarının yapılan yaşlandırma sonrasında da maksimum % 0,6 değerini geçmediği görülmüştür. Buradan yakıtın uzun süre nem ortamına ve sıcaklığa maruz kalmasına rağmen nemden etkilenmediği gözlemlenmiştir. Yakıtın nem miktarına bağlı olarak performansında etki olmayacağı değerlendirilmektedir.

3.2. Stabilizör Miktarı Tayini Değerlendirmesi

HPLC Test Cihazı ile yapılan stabilizör miktarındaki azalma 60°C, 70°C ve 80°C sıcaklıklarda ve % 60 nem ortamındaki test sonuçlarına göre oluşturulan grafikler ise Şekil 2b'de verilmiştir. Test sonuçlarında 70°C'da 70 gün, 80°C'da 16 gün yaşlandırma yapılan numunelerin AOP-48 EDITION-II'ye göre minimum değer olan % 0.2 değerinin altına düştüğü, 80°C'de 20 gün yaşlandırma sonucunda stabilizör miktarının tamamen yok olduğu gözlemlenmiştir. Yaşlanmanın etkisi ise stabilizör miktarında gözle görülür azalma olduğu buna bağlı olarak yakıtın yapısında bozunma meydana geldiği ve meydana gelen bozunmanın depolama açısından tehlike yarattığı değerlendirilmektedir.

Stabilizör miktarının 60°C'de % 60 nem ile yaşlandırma sonuçlarına göre yakıtın en uzun süre olan 120 gün yaşlandırma süresi sonunda % 0,75 değerine kadar düştüğü görülmüştür. AOP-48 EDITION-II'ye göre minimum değer olan %0,2 değerinin üzerinde kalarak depolama emniyeti açısından tehlike arz etmediği değerlendirilmektedir. SEM görüntülerine göre 60°C'de 60 gün yaşlandırma süresi sonunda ucu sivri lifli bir yapı olduğu ve bu yapının yaşlandırma süreleri arttıkça daha da arttığı görüldü. Bu ucu sivri lifli yapının yakıt içindeki stabilizör azalmasına bağlı olarak nitroselülözün bozulmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

Stabilizör miktarının 70°C'de % 60 nem ile yaşlandırma sonuçlarına göre yakıtın 56 gün yaşlandırma süresi sonuna kadar % 0,42 değerine kadar düşerek AOP-48 EDITION-II'ye göre minimum değer olan % 0,2 değerinin üzerinde kaldığı, depolama emniyeti açısından tehlike arz etmediği, 70°C'de en uzun süre olan 70 gün yaşlandırma süresi sonunda % 0,08 değerine kadar düştüğü gözlemlenerek AOP-48 EDITION-II'ye göre min:% 0,2 değerinin altında kaldığı, bu süre sonuna kadar yapılan yaşlandırma işleminin depolama emniyeti açısından tehlike arz ettiği değerlendirilmektedir. SEM görüntülerine göre 70 °C'da 28 gün yaşlandırma süresi sonunda ucu sivri lifli bir yapı olduğu ve bu yapının yaşlandırma arttıkça daha da arttığı gözlemlendi. Sıcaklığın bozunma hızını artırdığı gözlemlendi. Bu ucu sivri lifli yapının yakıt içindeki stabilizör azalmasına bağlı olarak nitroselülözün bozulmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

Stabilizör miktarının 80°C'de % 60 nem ile yaşlandırma sonuçlarına göre yakıtın 12 gün yaşlandırma süresi sonuna kadar % 0,30 değerine kadar düştüğü AOP-48 EDITION-II'ye göre minimum değer olan % 0,2 değerinin üzerinde kaldığı, depolama emniyeti açısından tehlike arz etmediği, 80°C'de 16 gün sonunda % 0,11 değerine düştüğü AOP-48 EDITION-II'ye göre min:% 0,2 değerinin altında kaldığı, bu süre sonuna kadar yapılan yaşlandırma işleminin depolama emniyeti açısından tehlike arz ettiği ve 80°C'da 20 gün yaşlandırma sonucunda stabilizör miktarının % 0,00'a düşerek tamamen tükendiği AOP-48 EDITION-II'ye göre min:% 0,2 değerinin altında kaldığı, bu süre sonuna kadar yapılan yaşlandırma işleminin depolama emniyeti açısından tehlike arz ettiği değerlendirilmektedir. Bütün bu sonuçlara göre stabilizör miktarındaki azalmanın % 1,30'a ulaşmasıyla birlikte yapıdaki bozunmanın hızlandığı görülmektedir.

3.3.HFC Değerlendirmesi

% 60 nem ortamındaki HFC testi sonucunda cihazdan elde edilen grafik değerlerinin STANAG 4582'ye göre maksimum 114 µw/g geçip geçmediği tespit edilerek değerlendirildi. HFC testi sonucunda elde edilen test sonuçlarına göre çizilen grafikler Şekil 2c'de toplu olarak verilmektedir. Isı akış değerlerinin STANAG4582'ye göre maksimum 114µw/g'ı geçmediği gözlemlenmiştir (Meenakshi et al. 2011). Dolayısıyla yakıtın STANAG4582'ye göre ısı akış kalorimetresi değerlerinin uygun olduğu görülmüştür.

3.4.Kalorifik Değer Ölçüm Değerlendirmesi

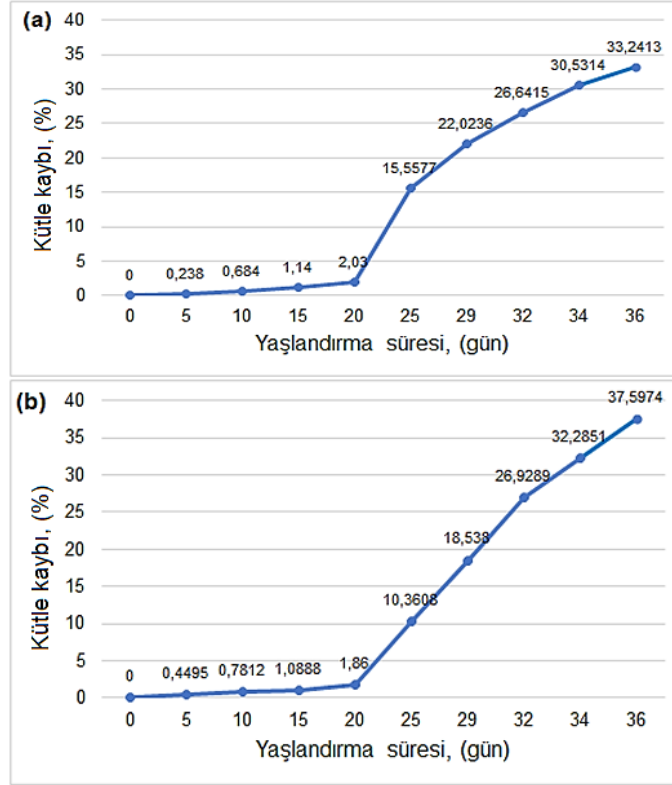
Kalorifik Değer Ölçüm Test sonuçları minimum 836 cal/g ve maksimum 864 cal/g değerini geçip geçmediği kontrol edilerek değerlendirilmiştir. Yapılan testler sonucunda yakıtın yaşlanma ile kalori değerinde gözle görünür değişiklik olmadığı verilen limit değerler arasında kaldığı görülmüştür. 60°C, 70°C ve 80°C'da Yaşlandırma Kalorifik Değer Ölçümü sonrası elde edilen değerlerden çizilen grafikler Şekil 2d'de toplu olarak verilmiştir.

60°C'da yapılan yaşlandırma işlemleri sonucunda yakıtın kalori değerinde gözle görünür şekilde değişim olmadığı, yakıt için alt ve üst sınır değerlerin dışında sonuç elde edilmediği, yaşlanmanın kalori değerini etkilemediği gözlemlendi. 70°C'da yapılan yaşlandırma işlemleri sonucunda yakıtın kalori değerinde gözle görünür şekilde değişim olmadığı, yakıt için alt ve üst sınır değerlerin dışında sonuç alınmadığı, yaşlanmanın kalori değerini etkilemediği gözlemlendi. 80°C'da yapılan yaşlandırma işlemleri sonucunda yakıtın kalori değerinde gözle görünür şekilde değişim olmadığı, yakıt için alt ve üst sınır değerlerin dışında sonuç elde edilmediği, yaşlanmanın kalori değerini etkilemediği gözlemlendi. Doğal Yaşlanma ve Hızlı Yaşlandırma sonrası yapılan Kalorifik Değer Ölçüm Test sonuçlarına göre

yakıtın kalori değerinde hızlı yaşlanma etkisi ile değişim olmadığı gözlemlendi. Bu durum bize yakıttaki hızlı yaşlanmanın kalori değeri üzerinde gözle görülür bir etkisi olmadığını göstermiştir.

3.5. Kütle Kaybı Değerlendirmesi

Kütle kaybı testinde AOP-7 Edition 2'ye göre numunenin %3'e kadar bozunması takip edilmiştir. Kütle Kaybı Test Verilerine göre oluşturulan grafikler Şekil 3'te verilmiştir.

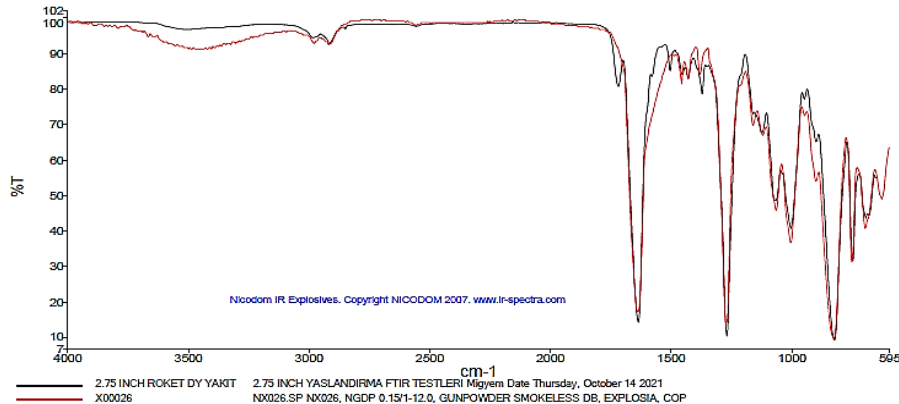


Şekil 3. Kütle Kaybı 1. Numune (a), Kütle Kaybı 2. Numune (b)

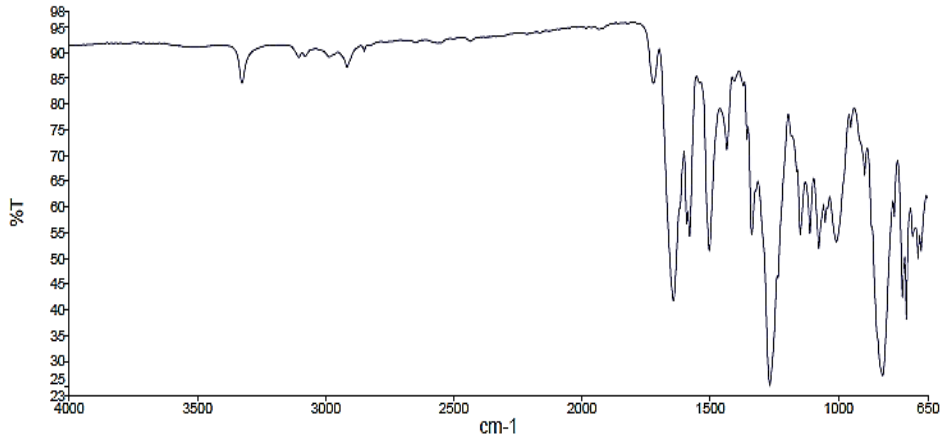
Yapılan testin teorik olarak 20-25 gün arasında sonlandırılması gerekmekte iken bozumanın tamamını görmek amacıyla maksimum süreye kadar gidilmiştir. Bu süre 36.gün olarak tespit edildi. 36. Gün sonunda bozunma tamamen gerçekleşmiş olup kütle kaybı 1.Numune için % 33,2413 ve 2. Numune için % 37,5974 olarak gerçekleşmiştir.

3.6. FTIR Değerlendirmesi

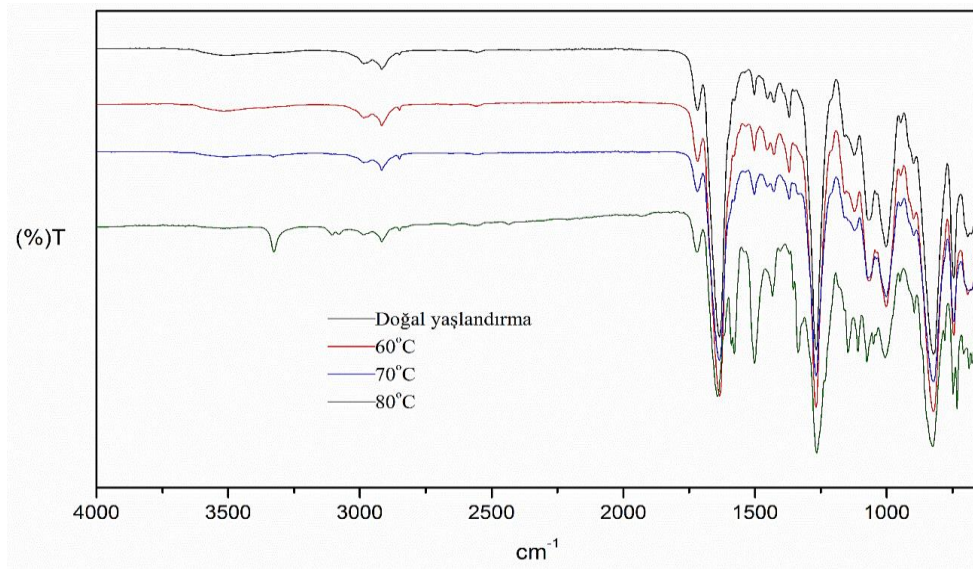
DY yakıtın FTIR spektrumu Şekil 4'te, 80°C'de 20 Gün Yaşlanmış yakıt FTIR spektrumu Şekil 5'te verilmiştir. Tüm yaşlandırma deneylerini aynı şartlarda değerlendirebilmek için, doğal ve 60°C, 70°C ve 80°C'da yapılan yaşlandırma testleri birlikte gösteren FTIR spektrumu ise Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 4. DY Yakıt FTIR Spektrumu



Şekil 5. 80 Derece 20 Gün Yaşlanmış Yakıt FTIR Spektrumu



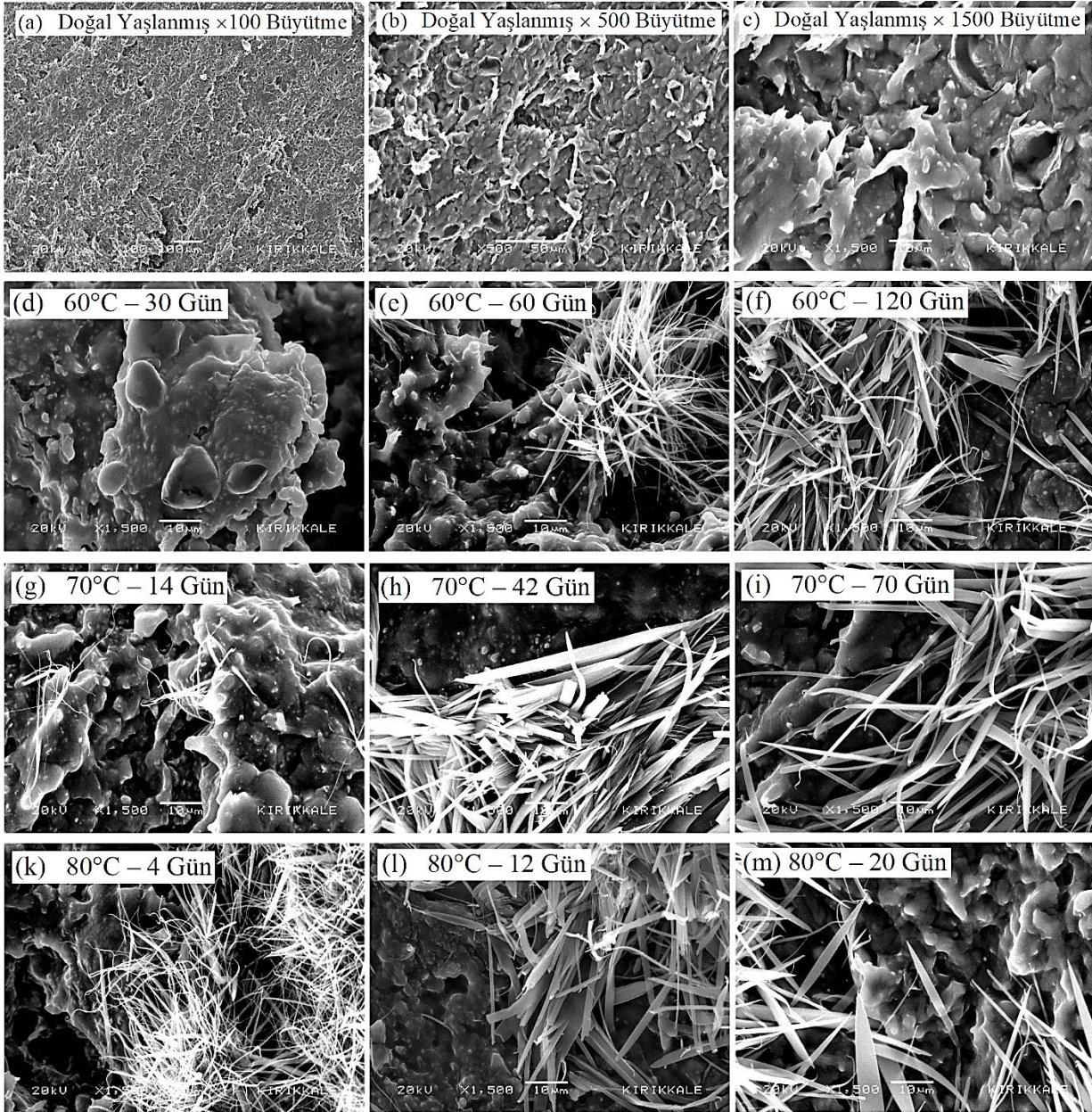
Şekil 6. Doğal Yaşlanmış, 600C, 700C Ve 800c'de Sıcaklıklarda Süreyle Yaşlandırılmış Çift Bazlı Yakıt Numunelerinin FTIR Spektrumu

Şekil 6'daki spektruma bakıldığında, 1650 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} civarında nitroselüloz ve nitroglicerinin yapısındaki $-\text{NO}_2$ gruplarına ait karakteristik keskin bantlar görülmektedir. Bununla birlikte, 3500 cm^{-1} de bulunan geniş pik $-\text{OH}$ gruplarına, 3100 cm^{-1} civarındaki pik ise alifatik $-\text{CH}$ bağlarını gösteren bantlar nitroselüloz ve nitroglicerine ait karakteristik piklerdir (Jegade et al. 2019; Ossa et al. 2012). Ayrıca numune içeriğinde bulunan dietilftalat molekülünde bulunan $-\text{C}=\text{O}$ (karbonil) grupları ise 1700 cm^{-1} civarında gözlemlenmektedir.

Yaşlandırma işleminde sıcaklığın artması ile birlikte, $-\text{OH}$ gruplarına ait 3500 cm^{-1} civarında görülen geniş bandı kaybolurken bunun yerine $-\text{NH}_2$ gruplarına ait 3300 cm^{-1} civarında keskin bandının oluştuğu görülmektedir. Bu durum, ham numunedeki bulunan bağıl nemin ısı etkisiyle ortamdaki uzaklaşması ve numunedeki stabilizörün açığa çıkması ile amin gruplarının oluşması ile açıklanabilir. Yaşlandırma testlerinde süre artışı ile 3080 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} civarında görülen alifatik $-\text{CH}$ gruplarını gösteren bandın şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, yaşlandırma işleminin etkisi sonucunda, 1700 cm^{-1} görülen $-\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait banttaki küçülme dietilftalatın bozunduğunu düşündürmektedir.

3.7. Mikroyapı Değerlendirmesi

Yaşlandırma deneyleri sonrası elde edilen yakıt numunelerinin farklı bölgelerinden farklı büyütme ($\times 500$ ve $\times 1500$) değerlerinde çekilen SEM görüntüleri Şekil 7'de verilmiştir. Yaşlandırma işleminin mikroyapıya etkilerini daha net olarak değerlendirebilmek amacıyla her sıcaklık derecesi için en az, orta ve en çok sürelerde yaşlandırılmış numunelerin SEM görüntüleri seçilmiştir.



Şekil 7. %60 Nem Ortamında DY, 60°C, 70°C Ve 80°C’de Farklı Sürelerde Yaşlandırılmış Çift Bazlı Yakıtlara Ait Mikroyapılar

Şekil 7’deki SEM görüntüleri incelendiğinde yaşlandırma işleminin yakıtın kimyasal yapısında meydana getirdiği değişimler açıkça görülmektedir. Yaşlandırma sıcaklığının ve süresinin artmasıyla bozunmanın arttığı ve yakıt içerisinde farklı yapıların oluştuğu anlaşılmaktadır. SEM mikrograflarında da görüldüğü üzere ucu sivri lifli bir yapının meydana geldiği ve buna yakıt içerisindeki stabilizörün bozunmaya başlaması ile içeriğinde bulunan nitroselülozün de bozunmasının sebep olduğu anlaşılmaktadır. Bu yapının yaşlanma süresi arttıkça daha da arttığı görülmektedir. Sıcaklığın artışı bozunma hızını artırdığı da anlaşılmıştır. SEM görüntüleri toplu olarak değerlendirildiğinde; yaşlandırmayla oluşan yapısal bozunmaya esas iki parametre olan sıcaklık ve süre artışının etkili olduğu söylenebilir. Zira 60°C’de 30 Gün yaşlandırma sonrası yakıtın (Şekil 7-d) kimyasal yapısında lifli yapı görünmezken, 80°C’de 4 Gün yaşlandırılmış yakıtta (Şekil 7-k) bozunmaya bağlı olarak ortaya çıkan yoğun miktarda lifli yapı görülmektedir. Bunlarla birlikte sıcaklık artışı ile bozunmanın da arttığı, sıcaklığın 60°C’den 80°C’ye çıkması ile birlikte stabilizörün bozunmasına bağlı olarak (amin türevleri) yüzeyde kristal yapıda olduğu düşünülen lif geometrisinde yeni yapıların oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir (Jegade et al. 2019).

4.Sonuçlar

Bu çalışmada Çift bazlı yakıtta 60°C, 70°C ve 80°C’da % 60 nem ortamında hızlı yaşlandırma işleminden sonra yapılan birtakım testler neticesinde, doğal yaşlanmış ve hızlı yaşlanmış yakıtlardaki değişimler incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Nem tayini testi için elde edilen verilere göre nem miktarının yapılan yaşlandırma sonrasında da maksimum % 0,6 değerini geçmediği görülmüştür. Buradan yakıtın uzun süreli nem ortamına ve sıcaklığa maruz kalmasına rağmen nemden etkilenmediği gözlemlenmiştir. Yakıtın nem miktarına bağlı olarak performansında etki olmayacağı değerlendirilmiştir.
- Stabilizör miktarı tayini testi için elde edilen veriler incelendiğinde yaşlanma etkisi ile gözle görünür şekilde stabilizör miktarında azalma meydana geldiği ve buna bağlı olarak yakıtın kararlılığını yitirmeye başladığı, sıcaklık arttıkça bozunmanın arttığı ve stabilizör miktarının tamamen tükendiği, bozunma ile yakıtın yapısında lifli görünüm meydana geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla yaşlanma süresinin de kısaldığı tespit edilmiştir.
- Kalorifik değer ölçüm testi için elde edilen veriler incelendiğinde yaşlanma etkisi ile yakıtın kalori değerinin üretim değerleri sınırı içerisinde kaldığı ve kalori değeri olarak performansını etkilemeyeceği değerlendirilmiştir.
- Kütle kaybı testi için elde edilen veriler incelendiğinde oto katalitik bozunmanın (%3 düşüş) 90°C için teorik olarak 20-25 gün arasında meydana geldiği gözlemlenmiştir.
- SEM görüntüleri incelendiğinde yaşlanma etkisi ile yakıtın yapısında lifli yapı meydana geldiği, oluşan lifli yapının stabilizör miktarında azalma ile açığa çıkan NO ve NO₂ gazları çıkışından kaynaklı olarak nitroselüloz uç kısımlarından bağ kopması ile lifli yapının arttığı, lifli yapının sıcaklık ile doğru orantılı olarak arttığı değerlendirilmektedir.
- FTIR spektrumları incelendiğinde yakıtın yaşlanması ile yapıda bozunma meydana geldiği, bozunma ile -OH grubunun kaybolduğu, -NH₂ ve -CH gruplarının arttığı, -C=O gruplarına bağlı olarak dietil ftalatın bozunduğu değerlendirilmektedir.

Referanslar

AOP-7 Edition 2:2003 - Manual Of Data Requirements and Tests For The Qualification Of Explosive Materials For Military Use is a Nato/Pfp Unclassified publication

AOP-48 EDITION-II:2007 - Explosives, Nitroselüloz Based Propellants, Stability Test Procedures and Requirements Using Stabilizer Depletion is a NATO/P/P Unclassified publication

Bababurun, C.B. (2020). Kompozit Esaslı Katı Roket Yakıtlarının Yaşlanmaya Bağlı Mekanik Özelliklerinin Deneysel Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Kırıkkale.

Chaia, H., Duanb, Q., Caob, H., Lib, M., Qib, K., Sunb, J. & Yang, X. (2020). Experimental study on the effect of storage conditions on thermal stability of nitrocellulose, Applied Thermal Engineering, 180, 115871. doi:10.1016/j.applthermaleng.2020.115871

Courty, L., Gillard, P., Ehrhardt, J. & Baschung, B. (2021). Experimental determination of ignition and combustion characteristics of insensitive gun propellants based on RDX and nitrocellulose, Combustion and Flame, 229, 111402. Doi:10.1016/j.combustflame.2021.111402

Elghafour, A.M.A., Radwan, M., Fahd, A., Mostafa, H.E. & Elbasuney, S. (2018). Novel approach to quantify the chemical stability and shelf life of modified double-base propellants. Defence Technology, 14(6), 720-724. doi:10.1016/j.dt.2018.07.003

Ergun, T. (2017). Katı Sevk Yakıtlarının Yaşlanmaya Bağlı Balistik Performanslarının Deneysel İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Kırıkkale.

Fernandez de la Ossa M.A., Torre, M. & Garcia-Ruiz, C. (2012). Nitrocellulose In Propellants: Characteristics and Thermal Properties, Advances in Materials Science Research. 7, 201- 220.

Gonçalves, R.F.B., Rocco, J.A.F.F. & Iha, K. (2008). Thermal Decomposition Kinetics of Aged Solid Propellant Based on Ammonium Perchlorate-AP/HTPB Binder. Applications of Calorimetry in a Wide Context-Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry, Chapter 14, 325-342. doi:10.5772/52109

Jegede, D.O., Adewuyi, G.O., Gbadamosi, M.R., Oladoye, P.O., Ogunneye, A.L. & Oyewola, O.J. (2019) Degradation of Diethyl Phthalate and Di (2-Ethylhexyl) Phthalate Using Chemical and Microbial Methods, Nigerian Journal of Chemical Research. 24(2), 77-89.

Kaur, N., Kaimal, M. & Toley, B. (2021). Effect of storage conditions on the performance of nitrocellulose test strips used in lateral flow assays, Analytical chemistry, ChemRxiv. Version 1, doi:10.33774/chemrxiv-2021-4xjh5

Kenneth K.K and Acharya R. (2012). Solid Propellants And Their Combustion Characteristics. (1st ed.) John Wiley & Sons, Inc.

Li, G., Jin, B., Chai, Z., Ding, L., Chu, S. & Peng, R. (2020). Synthesis and crystal characterization of novel fulleropyrrolidines and their potential application as nitrocellulose-based propellants stabilizer, Polymer Degradation and Stability. 172, 109061. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2019.109061

Li, Z.P., Jiang, J.C., Huang, A.C., Tang, Y., Miao, C.F., Zhai, J., Huang, C.F., Xing, Z.X., & Shu, C.M. (2021). Thermal hazard evaluation on spontaneous combustion characteristics of nitrocellulose solution under different atmospheric conditions, *Scientific Reports*, 11, 24053. doi:10.1038/s41598-021-03579-z

Mattar, H., Baz, Z., Saleh, A., A.S.A, Azzazy, A.E., Salah, H. & Ismail I. (2020). Nitrocellulose: Structure, Synthesis, Characterization, and Applications, *Wat.Ener.Food.Env.J*, 1(3)1-15. <http://dx.doi.org/10.18576/wefej/010301>

Meenakshi, R., Jaganathan, L., Gunasekaran, S. & Srinivasan, S. (2012) Molecular structure and vibrational spectroscopic investigation of nitroglycerin using DFT calculations, *Molecular Simulation*, 38(3), 204-210. doi:10.1080/08927022.2011.614240

Rychly, J., Lattuati-Dericieux A., Matisova'-Rychla', L., Csomorova', K., Janigova', I. & Lave'drine, B. (2012). Degradation of aged nitrocellulose investigated by thermal analysis and chemiluminescence. *J Therm Anal Calorim*. 107, 1267–1276. doi:10.1007/s10973-011-1746-8

STANAG 4582:2001- Explosives.Nitroselluloz Based Propellants, Stability Test Procedure and Requirements Heat Flow Calorimete.

Venkatachalam, S., Santhosh, G. & Ninan, K.N. (2002). High Energy Oxidisers for Advanced Solid Propellants and Explosives. *Advances in Solid Propellant Technology*, P1 International HEMS Workshop, 87-106.

Vogelsanger, B. (2004). Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives, *Explosives. CHIMIA International Journal for Chemistry*. 58(6), 401-408. doi:10.2533/000942904777677740

Zalewski, R. & Wolszakiewicz, T. (2011). Analysis of Uniaxial Tensile Tests for Homogeneous Solid Propellants under Various Loading Conditions, *Central European Journal of Energetic Materials*, 8(4), 223-231.