

**ALÜMİNYUM ve HİDROKSİL UÇLU POLİBÜTADİEN (HTPB) BAZLI
KOMPOZİT MALZEMELERİN YAŞLANMASINDA
AŞINDIRICI ORTAM ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Günseli SEZİGEN BAYRAM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Mart 2013
ANKARA**

Günseli SEZİGEN BAYRAM tarafından hazırlanan “ALÜMİNYUM ve HİDROKSİL UÇLU POLİBÜTADİEN (HTPB) BAZLI KOMPOZİT MALZEMELERİN YAŞLANMASINDA AŞINDIRICI ORTAM ETKİLERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Semra BİLGİÇ

.....

Kimya Anabilim Dalı, A.Ü.

Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr.Tuncer ÇAYKARA

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Tez Savunma Tarihi: 18/03/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Günseli SEZİGEN BAYRAM

**ALÜMİNYUM ve HİDROKSİL UÇLU POLİBÜTADİEN (HTPB) BAZLI
KOMPOZİT MALZEMELERİN YAŞLANMASINDA
AŞINDIRICI ORTAM ETKİLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Günseli SEZİGEN BAYRAM

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mart 2013

ÖZET

Alüminyum (Al) ve Hidroksil Uçlu Polibütadien (HTPB) kompozit roket yakıtlarında yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Bu çalışmada, kompozit malzemelerin içeriğinde yer alan HTPB ve Alüminyumun değişen oranlarının zamana bağlı olarak yaşlanması incelendi. Bu amaçla, farklı HTPB/Al oranlarında (HTPB/Al: 4,44; 2,77; 1,88; 1,33) kompozit numuneler hazırlandı. Daha sonra bu numuneler etüvde, nem ve oksijen atmosferlerinde 90 °C’de 22 gün yaşlandırıldı. Yaşlandırmanın korozyon davranışları üzerindeki etkileri, 25 ±0,1 °C’de 0,1 M HCl çözeltisi içinde Tafel ekstrapolasyon metodu ile incelenirken, numunelerin mikroyapıları XRD analizleri ile incelendi. Sonuçlar numunenin yüzeyindeki alüminyum oksit tabakasının başlangıçta pasif olduğunu ancak beş yıl sonunda oksit tabakasının açılarak, alüminyum yüzeyinin aktifleştğini gösterdi. On yıl yaşlandırma süresi sonunda oksit tabakasının tekrar oluştuğu ve yüzeyi pasif hale getirdiği tespit edildi. Yaşlandırma boyunca yüzeyde aktif-pasif geçişlerin birbirini takip ettiği XRD ve Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile belirlendi.

Ayrıca yine, nem ve oksijen atmosferlerinde numuneler mikrokalorimetre sisteminde 90°C’de 22 gün yaşlandırıldı ve zamana karşı ısı akış eğrileri elde

edildi. Aşındırıcı ortam etkisinin Oksijen < Nem < Nem + Oksijen sırası ile artış gösterdiği belirlendi. Tek başına nem ya da oksijen ortamlarında, kompozitin reaktifliğinin, numune içindeki alüminyum oranına bağlı olduğu, nem + oksijen ortamında ise, alüminyum ve HTPB'in her ikisinde reaktifliği arttırdığı ısı akışlarındaki artıştan tespit edildi.

Bilim Kodu : 201.1.041
Anahtar Kelimeler : Alüminyum, HTPB, kompozit, hızlı yaşlandırma
Sayfa Adedi : 91
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

**INVESTIGATION OF THE CORROSIVE ENVIROMENT EFFECTS ON
AGEING OF ALUMINIUM AND HYDROXY-TERMINATED
POLYBUTADIENE(HTPB) BASED COMPOSITE MATERIALS
(M.Sc. Thesis)**

Günseli SEZİGEN BAYRAM

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
March 2013**

ABSTRACT

Aluminum (Al) and Hyroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) are most common ingredients for composite rocket propellants. In this study, various ratios of Al and HTPB ageing with time in composite materials were investigated. For this purpose, composite samples were prepared at different HTPB /Al ratios (HTPB / Al: 4,44; 2,77; 1,88; 1,33). Then, they were aged at 90 °C for 22 days in the oven under humidity and oxygen atmosphere. While the effects of aging on the corrosion behavior of the composite materials were investigated by using Tafel extrapolation method in 0.1 M HCl aqueous solution at $25 \pm 0,1$ °C, the microstructure was investigated by XRD analyses . The results showed that oxide layer of aluminum on the surface of the sample was passive at the beginning, but after five years, the oxide layer was opened and aluminum started to be activated. After ten years ageing time, it was determined that oxide layer was formed again and the surface was become passive. Active-passive transitions on the surface during ageing were identified by XRD and Tafel Extrapolation methods followed each other.

In addition to this, again under humidity and oxygen atmosphere, samples were aged in a microcalorimetry system at 90 °C for 22 days and the heat flow per

unit time were investigated. The increment of the effects of corrosive environment was determined in order of Oxygen<Humidity< Humidity + Oxygen. It was found from the heat flow increases, under humidity or oxygen environment the reactivity of composite depended on aluminum ratio increment in the sample, but under humidity and oxygen environment both of Aluminum and HTPB increased the reactivity.

Science Code : 201.1.041

Key Words : Aluminium, HTPB, composite, accelerated ageing

Page Number : 91

Adviser : Assist. Prof. Dr. Aylin AYTAÇ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve kıymetli tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ'a bu tezi hazırlamamda değerli katkılarını esirgemeyen sayın Mine ADIGÜZEL ve tüm çalışma arkadaşlarım ile çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Serdar BAYRAM'a, annem Ayten SEZİGEN'e ve tüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Katı Yakıtlar	3
2.1.1. Katı yakıtlı roket motorları	3
2.1.2. Katı yakıt çeşitleri	3
2.2. Kompozit Yakıt Bileşenleri ve Bu Bileşenlerin Kullanım Amaçları	5
2.2.1. Bağlayıcı	5
2.2.2. Kürleştirici ve poliüretan oluşumu	6
2.2.3. Oksitleyici	8
2.2.4. Metal yakıt	8
2.2.5. Yanma hızı katalizörü	8
2.2.6. Bağlayıcı ajan9	9
2.2.7. Plastikleştirici	
2.2.8. Antioksidan	10
2.3. Alüminyumun Katı Yakıtlarda Kullanılması	12

Sayfa

2.4. HTPB' nin Katı Yakıtlarda Kullanılması.....	14
2.5. Yaşlanma.....	15
2.5.1.Çevresel faktörlerin yaşlanma üzerindeki etkileri	15
2.5.2.Sıcaklık	17
2.5.3.Nem ve oksijen	18
2.6.HTPB'nin Bozunması Ve Antioksidanın Tükenmesi.....	18
2.7.Alüminyumun Yaşlanma Eğilimi	22
2.8.Korozyon.....	25
2.8.1.Korozyon kavramı ve mekanizması.....	25
2.8.2.Alüminyum-su sistemi	26
2.9.Elektrokimyasal Yöntemler	28
2.9.1.Potansiyostatik yöntem	28
2.9.2.Galvanostatik yöntem	28
2.10.Karakterizasyon Metodları.....	29
2.10.1.Elektrokimyasal korozyon	29
2.10.2.Polarizasyon veya aşırı gerilim	30
2.10.3.Pasiflik	30
2.11.Korozyon Hızı Ölçme Teknikleri	32
2.11.1.Potansiyodinamik metot.....	32
2.11.2.Dönüşümlü polarizasyon	33
2.11.3.Galvanik eşleşme	34
2.11.4.Tafel ekstrapolasyon yöntemi	34
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	36

Sayfa

3.1.Kullanılan Kimyasallar	36
3.2.Kompozit Numunesinin Hazırlanması	39
3.3.Yaşlandırma	41
3.3.1.Hızlı yaşlandırma	41
3.3.2.Hızlı yaşlandırma süresinin hesaplanması	42
3.4. Elektrokimyasal Yöntemler	52
3.4.1.Çalışma ortamı ve deneyin yapılışı	52
3.4.2.Potansiyostat	54
3.4.3.Tafel ekstrapolasyonu yöntemi	54
3.5. Spektroskopik Yöntemler	55
3.5.1.X-Işını kırınım (XRD) cihazı.....	55
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	56
4.1. Mikrokalorimetre (MC) ile Yapılan Hızlı Yaşlandırma Çalışmaları	56
4.1.1.HTPB polimerinin yaşlandırılması ile elde edilen eğriler	56
4.1.2.Alüminyumun yaşlandırılması ile elde edilen eğriler.....	59
4.1.3.Kompozit numunelerin yaşlandırılması ile elde edilen eğriler	61
4.2. Yüzey Karakterizasyon Çalışmaları.....	67
4.3. Elektrokimyasal Çalışmalar	74
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	84
5.1. Mikrokalorimetre ile Yapılan Yaşlandırma Çalışmalarının Sonuçları	84
5.2.YüzeyKarakterizasyonÇalışmaları ve Elektrokimyasal Çalışmaların Sonuçları	85
5.3.Öneriler	86

	Sayfa
ÖZGEÇMİŞ	91

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kompozit katı yakıt malzemeleri ve yakıt içindeki % bileşimleri.....	12
Çizelge 2.2. Mikro Alüminyum partiküllerinin bileşimi [14].....	24
Çizelge 2.3. Yaşlanmış ve yaşlanmamış alüminyum tozları içeren numunelerin termodinamik performansları	25
Çizelge 3.1. Kimyasalların tanımı ve özellikleri.....	36
Çizelge 3.2. Numunedeki bileşenlerin kütlece yüzde oranları (%)......	39
Çizelge 3.3. 25 ⁰ C ve 90 ⁰ C sıcaklıklarda yaşlandırma süreleri.....	43
Çizelge 4.1. Alüminyumun reaksiyon termodinamiği ve reaksiyon ısıları.....	61
Çizelge 4.2. Nem ve oksijen atmosferlerinde numunelerden elde edilen toplam reaksiyon entalpi değerleri.....	67
Çizelge 4.3. XRD analizlerinden elde edilen yüzey yapıları ve 2θ dereceleri.....	71
Çizelge 4.4. Yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelere ait korozyon parametreleri	75
Çizelge 4.5. Bir yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelere ait korozyon parametreleri	77
Çizelge 4.6. Üç yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelere ait korozyon parametreleri	79
Çizelge 4.7. Beş yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelere ait korozyon parametreleri	80
Çizelge 4.8. On yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelere ait korozyon parametreleri	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidroksil uçlu polibütadien(HTPB).....	6
Şekil 2.2. Karboksil uçlu polibütadien (CTPB)	6
Şekil 2. 3. Toluen-2,4-diizosiyanat (TDI).....	7
Şekil 2. 4. Izoforon diizosiyanat (IPDI)	7
Şekil 2.5. Poliüretan oluşumu	7
Şekil 2.6. n-Bütil Ferrosen	9
Şekil 2.7. Tris(1-(2-metil)aziridinil) fosfin oksit (MAPO)	9
Şekil 2.8. Dioktiladipat (DOA)	10
Şekil 2.9. Dioktilsebakat (DOS).....	10
Şekil 2.10. Antioksidanın oksidasyonu önleme mekanizması	11
Şekil 2.11. 2,2'-metilen-bis(6-tert-bütil-4-metil fenol) (AO2246)	11
Şekil 2.12. Yanma odasında alüminyum oksit topaklarının oluşumu.....	13
Şekil 2.13. Yanma odası ve nozuldan yanma ürünlerinin atılması	13
Şekil 2.14. Motor borusunu çevreleyen dış ortamlar	16
Şekil 2.15. Motor borusunun contalarla sınırlanan iç ortamı.....	17
Şekil 2.16. Polimerin oksidatif yaşlanma basamakları	20
Şekil 2.17. HTPB'in oksijen ile bozunma mekanizması.....	21
Şekil 2.18. 25 °C'de Al için Pourbaix diyagramı (Pourbaix 1974).....	27
Şekil 2.19. Şematik potansiyodinamik polarizasyon eğrisi	32
Şekil 2.20. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi	33
Şekil 2.21. Anodik ve Katodik polarizasyon eğrileri.....	35

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Hidroksil uçlu Polibütadien (HTPB)	37
Şekil 3.2. Toluen diizosiyanat (TDI).....	37
Şekil 3.3. Şekil 3.2. Dioktiladipat (DOA).....	37
Şekil 3.4. 2,2'-metilen-bis(6-tert-bütil-4-metil fenol) (AO)	38
Şekil 3.5. MC cihazının çalışma prensibi.....	45
Şekil 3.6. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre ve elektrotlar	53
Şekil 3.7. Poli(aril-ether-ether-eton) (PEEK)'dan yapılmış numune tutucu.....	53
Şekil 4.1. HTPB polimerinden, 90 °C'de farklı ortamlarda elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri	57
Şekil 4.2. Azot ortamının referans olarak alınmasıyla polimerin 90 °C'de nem ve oksijen ortamındaki ısı akışı eğrileri	58
Şekil 4.3. Polimerdeki antioksidanın 90 °C'de ve farklı ortamlarda harcanmasından elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri.....	59
Şekil 4.5. HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden, %75 nemli ortamda ve 90 °C'de elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri	63
Şekil 4.6. HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden, oksijenli ortamda ve 90 °C'de elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri	64
Şekil 4.7. HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden %75 Nem + Oksijen ortamında 90 °C'de elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri	66
Şekil 4.8. Alüminyumun yüzeyinin açılarak aktif hale gelmesi	73
Şekil 4.9. Alüminyum yüzeyinde alüminyum oksit oluşumu	73
Şekil 4.10. Yaşlanmamış ve 1, 3, 5 ve 10 yıl hızlı yaşlandırılmış numunelerin XRD analizi verileri.....	70
Şekil 4.11. Yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerin 0,1 M HCl ortamında 25 ± 0,1°C'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım-potansiyel eğrileri	75

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. Yaşlandırılmamış numunenin HTPB/Al miktarına bağlı olarak korozyon akımındaki değişim	76
Şekil 4.13. Bir yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerin 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım–potansiyel eğrileri	77
Şekil 4.14. Üç yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerin 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım–potansiyel eğrileri	78
Şekil 4.15. Beş yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerin 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım–potansiyel eğrileri	80
Şekil 4.16. On yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerin 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım–potansiyel eğrileri	81
Şekil 4.17. Farklı sürelerde yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerin 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım–potansiyel eğrileri.....	83

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Yaşlanma öncesinde orjinal nano-alüminyum tozu	23
Resim 2.2. %80-90 bağıl nemde, 8 hafta yaşlanmış nano-alüminyum tozu	24
Resim 3.1. Alüminyumun SEM resimleri.....	38
Resim 3.2. Numunelerin karıştırılarak hazırlanması	40
Resim 3.3. Numunelerin 60 °C sıcaklık ve 7 gün boyunca kürleşmesinden sonraki görüntüleri.....	41
Resim 3.4. Yüzeyleri zımparanlanmış numunelerin görüntüsü	47
Resim 3.6. Numunelerin MC ampulleri içerisine yerleştirilmesi	48
Resim 3.7.MC ampulleri içerisinde ince tüpler içerine konulan doymuş NaCl çözeltisi ile %75 nemli ortamın oluşturulması.....	49
Resim 3.8. TA. Instruments TAM III -MC Cihazı	50
Resim 3.9. Silindir içerisinde azot veya oksijen ortamlarını oluşturma düzeneği	51
Resim 3.10.Ampulün silindir içine daldırılarak azot veya oksijen ortamlarında doyurulması	51
Resim 3.11. Ampulün kapatılarak kapağının sıkıştırılması	52
Resim 3.12. Volta Lab 80 PGZ 402 – Potansiyostat	54
Resim 3.13. Rigaku Ultima-IV XRD Cihaz.....	55
Resim 4.1. Numunelerin etüvden çıkarıldıktan sonra çekilen fotoğrafları ...	68

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
Al	Alüminyum
Mg	Magnezyum
B	Bor
°C	Derece celsius
V	Volt
W	Watt
A	Amper
mA	Mili amper
mV	Mili volt
mL	Mili litre

Kısaltmalar	Açıklama
HTPB	Hidroksil uçlu polibütadien
CTPB	Karboksil uçlu polibütadien
AP	Amonyum Perklorat
TDI	Toluen-2,4-diizosiyanat
DOA	Dioktiladipat
DOS	Dioktilsebakat
IDP	İzodesilpelargonat
DOP	Dioktilfitalat
IPDI	İsoforon diisosiyanat,
DDI	Dimer diisosiyanat

Kısaltmalar**Açıklama****NH₄ClO₄**

Amonyum Perklorat

NH₄NO₃

Amonyum Nitrat

KCl

Potasyum Klorür

KClO₄

Potasyum Perklorattır

MAPO

Tris(1-(2-metil)aziridinil) fosfin oksit

TEA

Trietanolamin

TEPAN

Tetraetilen Pentamin Akrilonitril

AO 2246

2'-metilen-bis(6-tert-bütil-4-metil fenol)

AO

Antioksidan

DTBHQ

2,5-di-tert-butilhidrokuinon

FLEKZON 6 H

N-phenyl-N'cyclohexyl-p-phenylenediamine

NaCl

Sodyum klorür

H₂O

Su

O₂

Oksijen

N₂

Azot

N₂O

Diazot oksit

NO

Azot oksit

HCl

Hidroklorik asit

Cl₂

Klor

CO₂

Karbondioksit

CO

Karbonmonoksit

H₂

Hidrojen

OH

Hidroksit

Al₂O₃

Alüminyum oksit

Al(OH)₃

Bayerite

AlO(OH)

Boehmite

NMR

Nükleer Manyetik Rezonans

DSC

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

MC

Mikrokalorimetre

NCO

İzosiyanat grubu

1. GİRİŞ

Kompozit yakıtlar roket, füze ve silah sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Bu yakıtlar oldukça yüksek enerjiye sahiptirler. Katı roket yakıtları Alüminyum (Al), Hidroksil Uçlu Polibütadien (HTPB) ve Amonyum Perklorat (AP) bazlı kompozit malzemelerden oluşurlar. Katı yakıtlar bu bileşenlerden başka, plastikleştirici, kürleştirici, antioksidan, yanma hızı katalizörü ve bağlayıcı ajan içermektedir. Bu bileşenlerin farklı özellikleri ve kompozisyonları yakıtın yanma özelliklerini ve performansını etkiler.

Kompozit yakıtlar yaşlandığında, başlıca bozunma mekanizması polimerin zamanla oksidatif çapraz bağlanmasıdır [1]. Xing-Gao ve arkadaşlarının çalışmalarında, HTPB polimer ağının oksidatif yaşlanmasının, yakıt yaşlanmasında en önemli kimyasal faktör olduğu belirlenmiştir [2]. Bununla birlikte yaşlanmayı etkileyen diğer faktörler: Bağlayıcının zincir makaslaması, yakıt bileşenlerin uyumsuzlukları gibi kimyasal; plastikleştirici, antioksidan ve yanma hızı katalizörünün göçü, nemin etkisiyle oksitleyicinin kısmi olarak çözünerek tekrar kristallenmesi ve bağlayıcı ajanın bozunması sonucunda polimer ve oksitleyiciyi arasında mikro boşlukların oluşması gibi fiziksel; titreşim, termal yığılma, termal şok gibi mekanik etkiler olabilir [3–10].

Kompozit yakıtların yaşlanmasında oksijen gibi nemin etkisi de büyüktür. Enerjik malzemelerde nem, fiziksel özellikleri ve bileşenlerin kimyasal reaksiyonlarını değiştirerek, kompozit yakıtların balistik ve yanma hızı özelliklerini etkileyebilir [11]. Torry ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmalarda, Amonyum Perklorat (AP) ve HTPB içeren kompozit yakıtta nemin yaşlanma üstündeki etkilerini dinamik-mekanik analizler, çekme testleri ve dinamik-buhar- absorpsiyon metodu ile incelemişlerdir. Tüm bu testlerden elde ettikleri sonuçlara göre; yakıtta neme bağlı olarak iki farklı yaşlanma mekanizması görülmüştür. Nem ortamında, polimerin oksidatif çapraz bağlanma hızı, bağlayıcı ajanının çapraz bağlanma hızından daha yavaş bulunmuştur. Buna göre bağlayıcı ajanın yaşlanma eğilimi

nemden etkilenmektedir. Nemden etkilenen diğerk bir yakıt bileşeni de Alüminyumdur. Nano alüminyum tozları nem ortamında yaşlandırıldığında, yüzeylerindeki oksit tabakasının büyüdüğü gözlenmiştir [12].

Katı yakıtlar yaşlandırıldığında içerdikleri aktif alüminyum miktarı azalırken, alüminyum oksitlerinin miktarı artmaktadır [13–14]. Cerri ve arkadaşları nano ve mikro tanecik büyüklüğüne sahip alüminyum tozları ile yaptıkları yakıt yaşlandırma çalışmalarında, yakıtlardaki metalik alüminyum miktarının azalmasıyla birlikte yakıtların balistik performanslarında düşüşler görmüşlerdir.

Bu çalışmada kompozit yakıtların yaşlanması esnasında, nem ve oksijenin Al ve HTPB üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, HTPB ve Alüminyumun kütlece yüzde oranları değiştirilerek kompozit numuneler hazırlanmıştır. Bu numuneler nem ve oksijen ortamlarında etüvde hızlı yaşlandırıldıktan sonra yüzey yapıları XRD analizi ve korozyon özellikleri de Tafel-Ekstrapolasyon yöntemiyle incelenmiştir. Hazırlanan numuneler ayrıca, mikrokaleorimetre (MC) cihazında da hızlı yaşlandırılarak, yaşlanma süresince meydana gelen ısı değişimleri belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Katı Yakıtlar

2.1.1. Katı yakıtlı roket motorları

Katı yakıtlı roket motorları metal yakıt ve oksitleyici karışımlarından ya da ekzotermik bir bozunma sağlayacak katı bir yakıttan oluşur. Bu yakıtlar uzun süre depolanabildikleri için özellikle askeri uygulamalarda tercih edilirler. Yüksek enerji yoğunluğuna gerek duyulduğunda düşük maliyetli bir seçenektir. Kompleks motor parçalarına sahip olmadıkları için basit yapıdadırlar. Dizaynları gelişmiş bir kimyaya ve güçlü bir kaplama yapısına dayanır. Diğer yakıt çeşitlerine göre daha hızlı ateşlenir ve hızlıca ivme kazanırlar [15].

Tüm bu avantajların yanında katı yakıtların bazı dezavantajları da vardır. Neredeyse tüm roket borusunun bir yanma odası olması ve yüksek yanma basıncı oluşması nedeniyle, yüksek kütle oranında bir yakıt üretmek zordur. Buna ek olarak, yakıtın tamamı tükenmeden önce kesintiye uğrayıp hedefe varmadan durabilirler. Ayrıca tek parça halinde roket motoru yakıtı dökmek zor bir işlemdir. Döküm esnasında çekirdekte meydana gelebilecek herhangi bir hata, yakıt yüzeyinin yanmasında artış ile kaçak basınç artışlarına sebep olabilir [16].

2.1.2. Katı yakıt çeşitleri

Homojen yakıtlar

Çift bazlı ve tek bazlı yakıtlar olarak adlandırılabilirler. Hem yükseltgeme hem de indirgeme yapabilecek bir bileşene sahiptirler. Bu bileşen her iki tip yakıt için de nitroselülozdur. Çift bazlı yakıtlarda ise nitroselülozo ek olarak nitrogliserin ya da nitroguanidin gibi bileşenler bulunur. Bu yakıtların en büyük avantajı, dumansız olmalarıdır. Bu özellikleri enerji ve yanma hızını artırır.

Homojen yakıtlardaki diğer başlıca bileşenler plastikleştiriciler, stabilizörler ve bağlayıcılardır.

Heterojen yakıtlar

Bu yakıtlarda oksitleyici ve metal yakıt ayrı olarak kullanılır. Kompozit yakıtlar bu gruptaki yakıtlardır. Polimerik yapıdaki bir bağlayıcı tüm bileşenleri bir arada tutar. Polimerik bağlayıcı, polyester, epoksi, sentetik kauçuk, polivinil, polietilen, poliüretan, polisitiren ve polibütadien olabilir. Oksitleyici olarak ise amonyum perklorat, amonyum nitrat ya da potasyum perklorat gibi tuzlar kullanılır. Metal yakıt olarak sıklıkla Alüminyum, Boron ve Magnezyum kullanılır.

Çapraz bağlı çift bazlı yakıtlar

Bu tür yakıtlarda çift bazlı yakıt diğer bileşenler ile birlikte bir polimer matriksi içerisinde tutunurlar.

Tüm yakıt tiplerinin geliştirilmesinde ortak olarak ele alınan kavramlar şunlardır [16]:

- Performans parametrelerini arttırmak,
- Üretimde kolaylığı sağlamak,
- Uzun süreli depolama özelliklerini geliştirmek ve raf ömrünü uzatmak,
- Çevreye karşı zararlı etkileri azaltmak ya da ortadan kaldırmak,
- Üretim ve fesih maliyetini düşürmektir.

2.2. Kompozit Yakıt Bileşenleri ve Bu Bileşenlerin Kullanım Amaçları

2.2.1. Bağlayıcı

Çapraz bağlı bir polimer olup yakıt için birincil bir yapı bileşenidir. Mekanik ve balistik özelliklerin geliştirilmesinde önemli bir rolü vardır. Başlangıçta düşük molekül ağırlığına sahip pre-polimer kürleşmeden sonra elastomerik bir yakıt çekirdeği oluşturulmasını sağlar. Yakıt matriksinde bulunan başta yüksek miktarlardaki oksitleyici olmak üzere diğer yakıt bileşenlerini de bir arada tutmasının yanı sıra oksitleyici varlığında iyi bir indirgeyicidir. Ayrıca yanma reaksiyonu esnasında ortama karbon ve hidrojen sağlar.

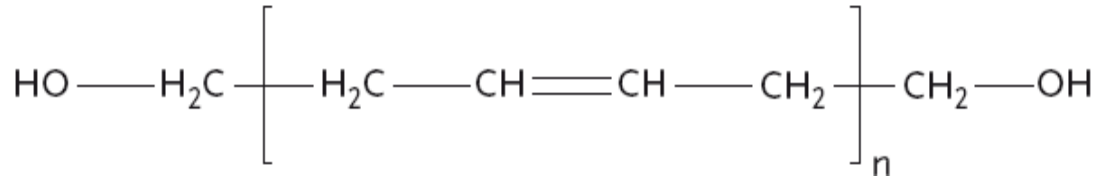
Katı roket motorunda bağlayıcı olarak polysülfid ve poliüretan türevleri, polibütadien içeren kopolimerler, hidroksil uçlu polibütadien (Şekil 2.1) bazlı poliüretanlar ve karboksil uçlu polibütadien (Şekil 2.2) bazlı polieterler kullanılmıştır [17].

Düşük molekül ağırlıklı polisülfidler, diklorodietil formal ve sodyum polysülfid sıvı bağlayıcılarının uygun bir kürleştirici ile ısıtılması ve polimer zincirleri arasında elastik bir ağ yapısının oluşması sonucunda elde edilirler. İstenmeyen özelliği sülfür atomlarının sistemdeki varlığıdır. Sülfür atomları yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin oluşmasına neden olup, itkiyi düşürebilirler.

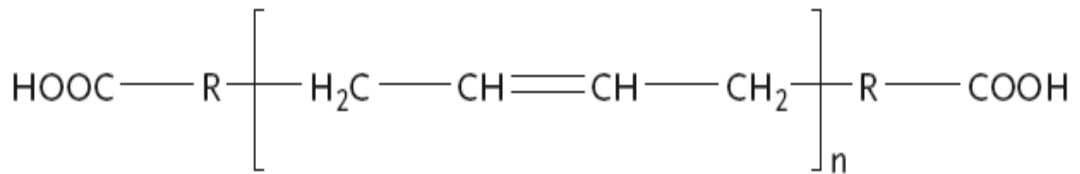
Polybütadien polimerinin ve kopolimer türevlerinin en büyük özelliği ise yüksek sıcaklık aralıklarında çalışılabilmesidir. Özellikle kopolimer bütadienler -100 °F'a yakın ya da daha düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahiptirler. Bu avantaj yakıtın gerilme periyodu boyunca mekanik davranışlarının, farklı sıcaklıklara bağlı olması nedeniyle önemlidir.

CTPB polimerinde, polimer zincirinin ucuna karboksil grupları yerleştirilmiştir. Bu düzenli yapıya istenilen mekanik özellikleri kazandırmak daha kolaylaşmıştır. Ayrıca daha kolay kontrol edilen bu sistemin tekrarlanabilirliği de daha iyidir. Buna rağmen

izomerik konfigürasyonun etkileri ve küçük safsızlıkların mekanik özellik üzerindeki etkilerinin araştırılması sürdürülmektedir.



Şekil 2.1. Hidroksil uçlu polibütadien(HTPB)

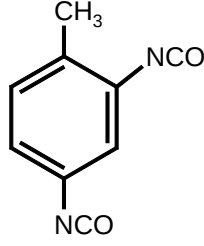


Şekil 2.2. Karboksil uçlu polibütadien (CTPB)

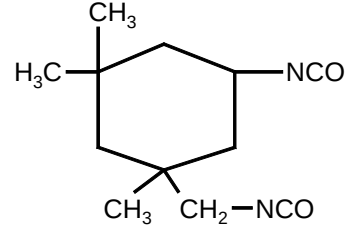
2.2.2. Kürleştirici ve poliüretan oluşumu

Çapraz bağ oluşturarak polimeri akışkan bir sıvı halinden üç boyutlu bir ağ yapısına dönüştürür. Küçük miktarlarda kullanılmasına rağmen, yakıtın üretim ve yaşlanma gibi pek çok özelliğini etkilemektedir. Kürleşme sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişir. Çapraz bağlanma süresini azaltmak için yakıt karışımına katalizörler eklenebilir.

Sıklıkla kullanılan kürleştiriciler; toluen diisosiyanat (Şekil 2.3), izoforon diisosiyanat (Şekil 2.4) ve dimer diisosiyanat gibi diisosiyanatlardır. Diisosiyanatlar bağlayıcılarla birleşerek oldukça sağlam bir poliüretan bağı oluşumunu sağlarlar. Hidrolitik bozunmalara karşı dirençlidirler ve oto oksidatif bağlanmalara karşı elverişlidirler.

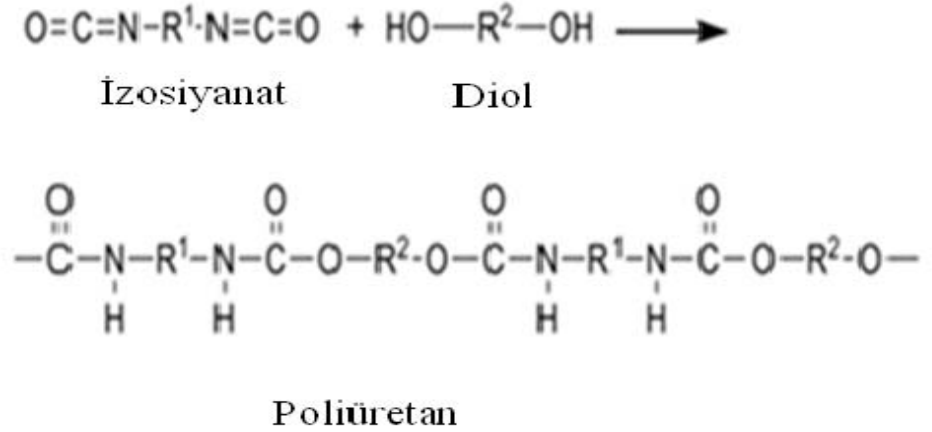


Şekil 2. 3. Toluen-2,4-diizosiyanat (TDI)



Şekil 2. 4. Izoforon diizosiyanat (IPDI)

Poliüretanlar kürleştirici olarak kullanılan izosiyanatlar ile bağlayıcı olarak kullanılan polimerik diollerin reaksiyonu sonucunda oluşan organik polimerlerdir. Poliüretan oluşumu Şekil 2.5’de gösterilmektedir. Poliüretanın gelişmiş mekanik özelliklere sahip olabilmesi için kimyasal olarak çapraz bağlanmış bir yapıya sahip olması gerekir.



Şekil 2.5. Poliüretan oluşumu

Poliüretanların kürleşme süresi kullanılan bileşenlere ve kürleşme sıcaklığına bağlı olarak değişir. Blok poliizosiyanat içeren bazı poliüretanların kürleşme sürecinin başlatılması için ısı gerekirken, tek-bileşenli sistemler atmosferik nem ile kürleşebilirler. Farklı fonksiyonel gruplar içeren birçok isosiyanat, poliüretan sistemlerinin kürleşme süresi, sertlik, ultra-viyole kararlılığı, parlaklık ve kimyasal dayanım gibi özelliklerini etkilerler.

2.2.3. Oksitleyici

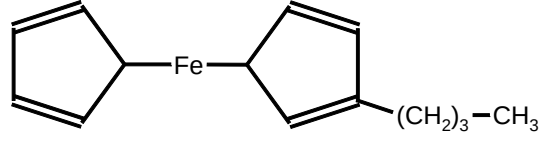
Oksitleyici yanma boyunca yüksek enerjili metal yakıtı ve bağlayıcıyı yakmak için ortama gereken oksijeni sağlar. Yakıtın viskoelastik ve reolojik özellikleri katı içeriğinin türüne ve karakteristik özelliklerine bağlıdır. Katı yakıt sisteminin balistik özelliklerini etkileyen en önemli özellik olan yakıtın yanma hızı büyük ölçüde oksitleyicinin parçacık şekli ve büyüklüğü gibi karakteristik özelliklerine bağlıdır. Küçük parçacıkların daha büyük boyuttaki partiküllere göre yanma hızı üzerinde daha olumlu etkisi vardır. En sık kullanılan oksitleyiciler Amonyum Perklorat (NH_4ClO_4), Amonyum Nitrat (NH_4NO_3) ve Potasyum Perklorattır (KClO_4) [18].

2.2.4. Metal yakıt

Al, Mg ve B gibi metal yakıtlar yanma süresince oksitlerini oluşturarak büyük miktarda enerji yayarlar [17]. Yakıt kompozisyonuna yanma verimini artırarak katkıda bulunurlar. Bunun yanı sıra, yanma kararsızlığının düzenlenmesinin, yanma hızının modifikasyonunun, patlama hassasiyetinin indirgenmesinin sağlanması gibi avantajları da bulunmaktadır. HTPB ile karıştırıldıklarında üstün mekanik özelliklere sahip olurlar. Kullanılan metal yakıtın tanecik boyutu ve şekli yakıtın yanma özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir [19].

2.2.5. Yanma hızı katalizörü

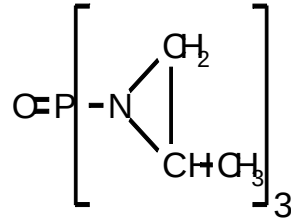
Oksitleyicinin bozunmasını hızlandırarak yanma hızını arttıırırlar. Yakıt matrisine tutunamayan bu bileşenlerin, yakıtta ve motor borusunun ara yüzeylerinde göç etme eğilimleri vardır. Bu göç yakıtın balistik performansını etkileyen fiziksel bir durumdur. Katalizörün konsantrasyonu, yüzey alanı, tanecik boyutu ve topaklanma durumu yanma hızını etkileyen bir faktör olarak tespit edilmiştir. Geçiş metallerinin oksitleri, karbitler ve ferrosen (Şekil 2.6) en sık kullanılan ve en etkili katalizörler olarak bilinmektedir.



Şekil 2.6. n-Bütil Ferrosen

2.2.6. Bağlayıcı ajan

Bağlayıcı ve oksitleyici arasında bir etkileşim yüzeyi oluşturarak oksitleyicinin yakıt matrisine yapışmasını sağlar. Yakıtların gerinim davranışları oksitleyici ve bağlayıcı arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Eğer bağlayıcı oksitleyiciye tam olarak tutunamazsa ara yüzeylerde oluşan boşluklar mekanik özelliklerin zayıflamasına neden olabilir. Bu nedenle bağlayıcı ajan mekanik özelliklerin geliştirilmesini sağlar [17]. Tris(1-(2-metil)aziridinil) fosfin oksit (Şekil 2.7), Trietanolamin (TEA) ve Tetraetilen Pentamin Akrilonitril (TEPAN) sıklıkla kullanılan bağlayıcılardır.

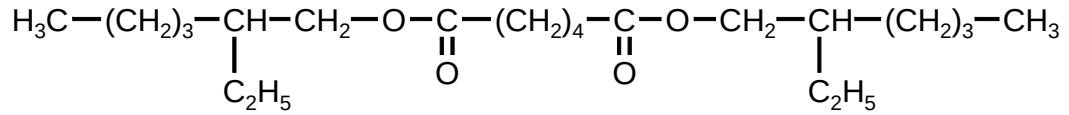


Şekil 2.7. Tris(1-(2-metil)aziridinil) fosfin oksit (MAPO)

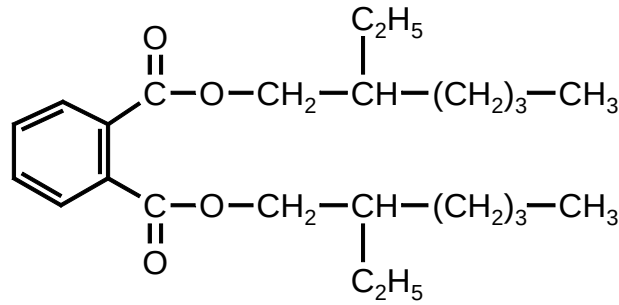
2.2.7. Plastikleştirici

Plastikleştiriciler yüksek kaynama noktasına sahip, tamamıyla polimerle karışabilen ve reaktif olmayan yağimsı malzemelerdir. Kompozit yakıtlarda, polimer zincirlerinin reolojik özelliklerini geliştirmek, polimer zincirleri arasına girerek etkileşimleri azaltmak, yakıtın esnekliğini arttırmak ve camsı geçiş sıcaklığını düşürerek yakıtın mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılırlar. Özellikle üretim

esnasında viskoziteyi düşürerek üretim özelliklerini ve yakıtın düşük sıcaklıktaki uzama özelliklerini geliştirirler. Sıklıkla kullanılan plastikleştiriciler, İzodesilpelargonat, Dioktilfitalat, Dioktiladipat (Şekil 2.8) ve Dioktilsebakattır (Şekil 2.9).



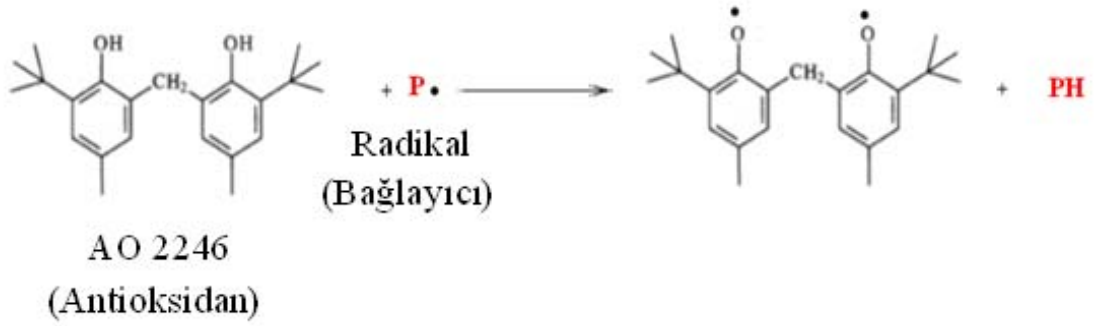
Şekil 2.8. Dioktiladipat (DOA)



Şekil 2.9. Dioktilsebakat (DOS)

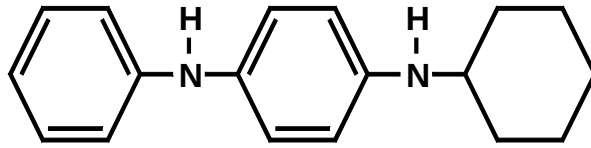
2.2.8. Antioksidan

Antioksidanlar, bağlayıcının oksidatif reaksiyonlara girerek istenmeyen çapraz bağ yapısını oluşturmasını önlemek için kullanılır. Antioksidanlar genellikle etrafındaki büyük molekül yapılarınca gizlenmiş fenollerden ya da aminlerden oluşan büyük organik moleküllerdir. Bu yapılar bağlayıcının serbest radikallerini veya radikal oluşumuna neden olan oksidasyon ürünlerini (hidroperoksitler) yakalayarak onları etkisiz hale getirmektedir. Şekil 2.10'da antioksidanın oksidasyonu önleme mekanizması görülmektedir.



Şekil 2. 10. Antioksidanın oksidasyonu önleme mekanizması

2,2'-metilen-bis(6-tert-bütil-4-metil fenol) (Şekil 2.11), 2,5-di-tert-butylhidrokuinon (DTBHQ), N-phenyl-N'cyclohexyl-p-phenylenediamine (Flekzon 6H) en çok kullanılan antioksidanlardır.



Şekil 2.11. 2,2'-metilen-bis(6-tert-bütil-4-metil fenol) (AO2246)

Sıklıkla kullanılan yakıt malzemeleri ve bu malzemelerin yakıt içerisindeki miktarları (%) Çizelge 2.1.'de verilmiştir [17–18].

Çizelge 2.1. Kompozit katı yakıt malzemeleri ve yakıt içindeki % bileşimleri

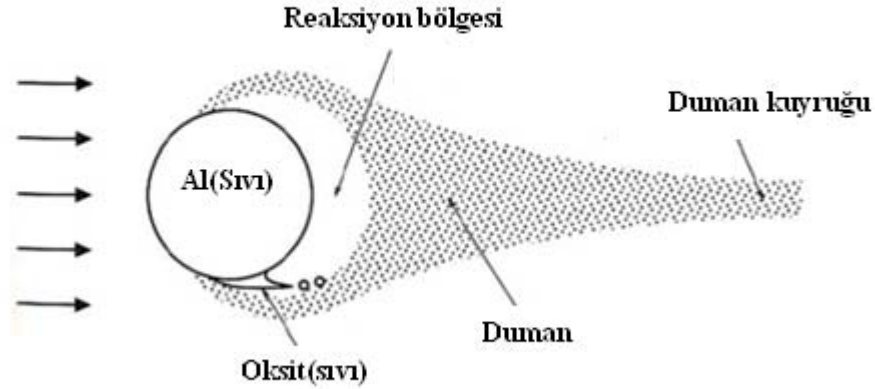
Yakıt Malzemesi	Kullanılan Bileşenler	Miktar (%)
Bağlayıcı	HTPB, CTPB	5–20
Kürleştirici	IPDI, DDI, TDI	1–3
Oksitleyici	NH ₄ ClO ₄ , NH ₄ NO ₃ , KClO ₄	60–85
Metal Yakıt	Al, Be ve B	1–30
Yanma Hızı Katalizörü	Oksitler, karbitler ve ferrosen	0,2–3
Bağlayıcı Ajan	MAPO, TEA, TEPAN	>0,5
Plastikleştirici	IDP, DOP, DOA	>0,5
Antioksidan	Flekzone 6H, AO 2246, DTBHQ	<0,5

2.3. Alüminyumun Katı Yakıtlarda Kullanılması

Alüminyum bazı uygulamalarda dezavantajlara sahip olmasına rağmen diğer metal yakıtlara göre daha sıklıkla tercih edilmektedir. Al'un yanma esnasında göstermiş olduğu eğilimler oldukça karmaşık olup, bazen avantaja bazen de dezavantaja dönüşebilmektedir.

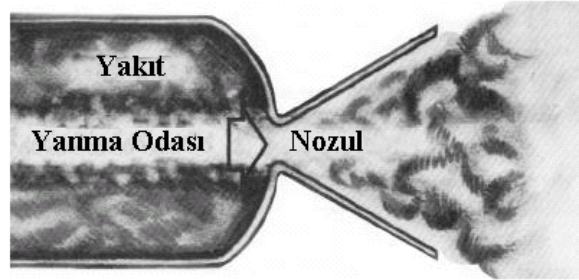
Avantajları:

1. Kararlı Yanma: Katı Al yandığında oksitlerine dönüşerek, 500 µm'ye kadar Şekil 2.12'de görülen büyük topakları oluşturmaktadır. Bu topaklar yanma devam ederken, yanma yüzeyinden gazlar tarafından kopartılıp, yanma odasından nozula doğru Şekil 2.13'de görüldüğü gibi atılmaktadır. Erimiş halde bulunan topaklar nozula doğru hareket ederken daha yavaş yanmaktadırlar.



Şekil 2.12. Yanma odasında alüminyum oksit topaklarının oluşumu

Bu esnada yanma odasında kararsız akustik dalgalar oluşarak istenmeyen basınçlara neden olabilmektedir. Alüminyum-Alüminyum oksit topakları dalgaları engelleyerek daha kararlı bir yanma sağlamaktadırlar [20].



Şekil 2.13. Yanma odası ve nozuldan yanma ürünlerinin atılması

2. Yüksek verimlilik: Al 3,000 ⁰K.'de yandığı için yüksek miktarda enerji yayarak yanma odasındaki basıncın artmasına ve eksoz gazlarının nozuldan yüksek bir hızla atılmasını sağlar [20].
3. Yüksek yoğunluk: Al, yüksek kütle akış hızına sahip olduğu için yanma odasında yüksek basınç sağlar.

Dezazavantajları:

1. Katı artık: Alüminyum yandığında yanma yüzeyinde alüminyum oksit oluşmaktadır. Küçük alüminyum oksit parçaları yanma gazları ile birlikte nozuldan atılırken, daha büyük parçalar motorun dış kasasının duvarlarıyla çarpışmakta ve motor duvarında hasarlara neden olabilmektedir [20].
2. Nozulun tıkanması: Nozulun ağzında biriken erimiş topaklar bu bölgede birikmeye ve nozulun tıkanmasına neden olurlar [20].
3. Çift-Faz Akış Kayıpları: Büyük topak damlaları oluştuğunda yanma gazlarına göre daha yavaş hareket ederler. Topakların, yanma gazlarının akış hızına yetişebilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaçları vardır. Ayrıca topaklar sadece yatay yönde değil dikey yönde de hareket ettiklerinden yakıtın alüminyum içeriğine bağlı olarak daha fazla enerji kaybı olmaktadır [21].

2.4. HTPB' nin Katı Yakıtlarda Kullanılması

HTPB polimerlerinde polimer zincirlerinin ucuna hidroksil grupları bağlanmıştır. Hidroksil grupları yüksek reaktivite özelliklerinden dolayı çok hızlı kürleşebilirler. Hidroksil uçlarının izosiyanatlarla bağlanması sonucunda üretan elastomer yapı elde edilir. Bu nedenle poliüretan elastomerlerin sahip olduğu yüksek sıcaklıklarda çekme ve yırtılma dayanıklılığı, aşınma direnci ve yağ direnci gibi mekanik özelliklere sahiptirler. Ayrıca düşük nem geçirgenliği, elektrik yalıtkanlığı ve düşük camsı geçiş sıcaklığı gibi özelliklerinden dolayı da roket yakıtları için öncelikle tercih edilen polimerlerdir. HTPB, Alüminyum ve AP ile çok iyi yapışma ve mekanik özellikleri göstermiştir ve bu bileşenler için üstün bir matris olmuştur.

Bu nedenle, Al/AP/HTPB içeren Kompozit Malzemeler yanma hızı kontrolü, sabit yanma, güvenli depolama, üstün fiziksel özelliklerinden dolayı katı yakıtlarda tercih edilir sistemler olmuştur [22].

2.5. Yaşlanma

Katı roket motorunun üretici tarafından tanımlanmış depolama ve çevre koşulları altında kullanıma hazır bulunduğu süreye raf ömrü denir. Motorun depolama, taşıma ve kullanma esnasında fonksiyonelliğini, performansını ve güvenliğini sürdürdüğü, süreye ise servis ömrü denir. Motorun servis ömrü üretici tarafından belirlenmiş raf ömründen daha uzun ya da kısa olabilir. Çünkü katı roket motorları servis ömürleri süresince farklı çevresel koşullara ve yüklere maruz kalırlar. Bu koşullar roket motorunun servis ömrünü etkileyebilir. Roket yakıtının geri dönüşü mümkün olmayan farklı bozunma mekanizmaları geçirmesine yaşlanma denir. Yakıtın mekanik özellikleri, motor çekirdeğinin şekli ve kalınlığı, depolama ve arazi şartlarındaki çevresel etkiler ve yakıt bileşenlerinin yaşlanma özellikleri bozunmanın derecesini belirler.

2.5.1. Çevresel faktörlerin yaşlanma üzerindeki etkileri

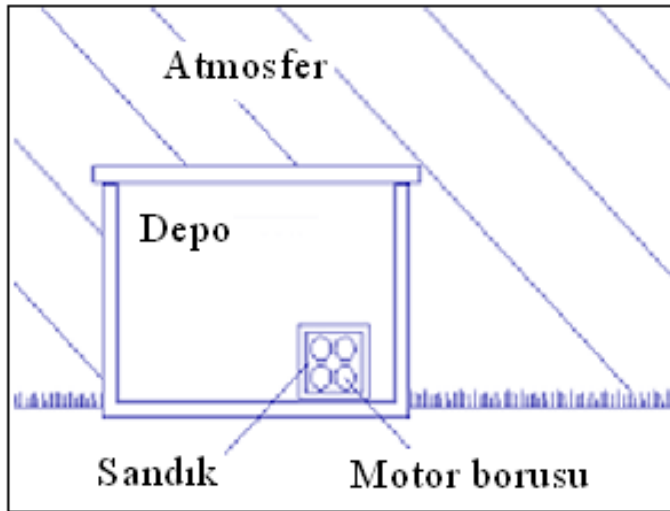
Katı roket motorlarının servis ömürlerini, üretimde ortaya çıkabilecek oksidatif ön hasarlar ve depolama süresince maruz kaldığı çevresel koşullar etkiler. Üretimde karıştırma ve kürleşme işlemleri esnasında antioksidan kullanılmasına rağmen oksidatif yükler kompozitin heterojen yapısına nüfuz edebilir. Bu nedenle oksidatif kaynaklı ön hasarlar yaşlanmayı hızlandıran zayıf noktalar olabilir [13].

Roket motorunun servis ömrünü saklama süresince maruz kaldığı çevresel koşullar ve bu koşulların motor borusu üzerindeki etkileri belirlemektedir [23]. Servis ömrünü ve yaşlanma eğilimlerini etkileyen başlıca çevresel faktörler:

1. Sıcaklık
2. Nem
3. Hava / Oksijen / Ozon
4. Titreşimler
5. Zararlı gazlar (Hava kirliliği)
6. Statik Elektrik

Dış ortam

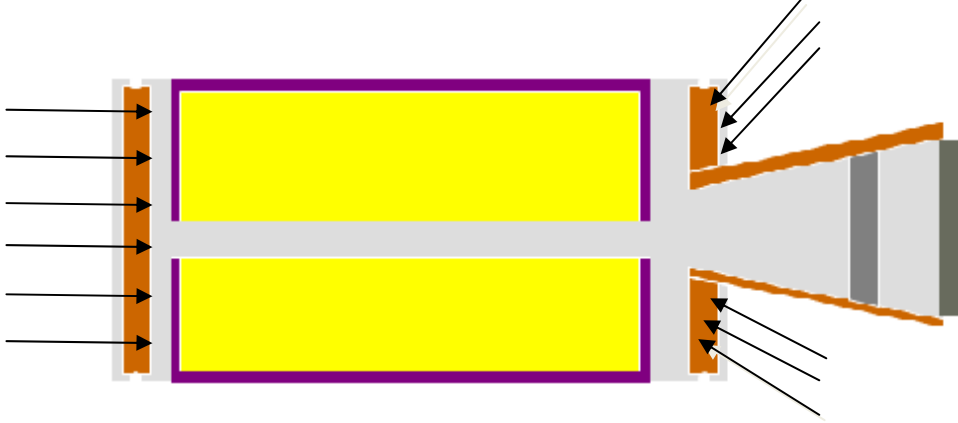
Motor borusunu çevreleyen dış ortamlar Şekil 2.14’de gösterilmiştir. Motor borusunun muhafaza edildiği sandıklar ya da depo ortamı dış ortam olarak düşünülmektedir.



Şekil 2.14. Motor borusunu çevreleyen dış ortamlar

İç ortam

Motor borusunun o-contalar ile sınırlanan iç ortamı Şekil 2.15’de gösterilmiştir. İç ortamı etkileyen faktörlerin etkisi, dış ortamda maruz kalınan çevresel etkinin büyüklüğüne ve motor borusunun iç ortamını dış çevreden izole eden conta ve bariyer gibi arayüz bileşenlerinin özelliklerine bağlıdır.



Şekil 2.15. Motor borusunun contalarla sınırlanan iç ortamı

2.5.2. Sıcaklık

Sıcaklık yakıt bileşenlerindeki fiziksel ve kimyasal yaşlanmaların hızını etkiler. Farklı sıcaklıklarda depolanan mühimmatlar farklı hızlarda yaşlanırlar. Ancak yakıt bileşenlerinin her biri farklı aktivasyon enerjilerine sahip olduklarından, sıcaklığa bağlı yaşlanma eğilimleri farklılık gösterecektir [23].

Yüksek sıcaklıklarda uzun saklama koşulları özellikle bağlayıcının bozunmasında önemli bir rol oynar. İç ortamın sıcaklığındaki değişimler oksitleyici ve atmosfer kaynaklı oksijenin iç yüzeylere doğru difüzyon yolu ile ilerlemesine ve oksidatif saldırılarla daha da karmaşık ısı değişimlerine neden olabilmektedir. Bunun sonucunda yakıtın kürleşme reaksiyonu devam ederek çapraz bağ yoğunluğunu arttırıp, uzamayı düşürebilir. Çatlaklar, ileri kürleşmeler ve radikalik çapraz bağlanmaların tümü bağlayıcının jel yapısını değiştirebilir [2].

Katı roket motorunun sıcaklığındaki artış sonucunda, yanma hızı katalizörü, plastikleştirici ve antioksidan gibi yakıta kimyasal bağ ile tutunmayan bileşenlerin difüzyon hızında artış olur.

2.5.3. Nem ve oksijen

Nem katı roket motorundaki özellikle polimerik malzemeleri ve korozyona karşı hassas olan malzemeleri etkiler. Nemin yakıt bileşenleri üzerindeki en önemli etkileri Torry ve arkadaşlarının çalışmalarında şu şekilde belirlenmiştir [11]:

- Bağlayıcı ve oksitleyiciye kimyasal saldırılar,
- Bağlayıcının plastikleşmesi,
- Oksitleyicinin çözünüp, bağlayıcının hidrolize olmasıyla bağlayıcı-oksitleyici ayrılmaları,
- Oksitleyicinin yeniden kristallenmesi ya da çözünmesidir.

Tüm bu etkiler, yakıtın mekanik ve balistik özelliklerinin bozulmasına neden olur. Yakıt bileşenlerine oksijeninin difüzyon hızı ve malzemenin oksidasyon hızı, oksidasyonu etkileyen iki önemli parametredir. Oksijen difüzyonunun, oksijenin neden olduğu kimyasal reaksiyonlara göre sıcaklıkla olan ilişkisi daha azdır. Yakıt bileşenleri oksijen ile reaksiyona girdikçe, yakıt içerisindeki oksijen miktarında da azalma görülür. Bunun sonucunda, yakıt yüzeyi yakıtın iç kısımlarına göre daha hızlı bir yaşlanma eğilimi gösterir [23].

Malzemeleri oksidatif yaşlanmaya karşı korumak amacıyla yakıt formulasyonlarında antioksidan ve stabilizatör malzemeler kullanılmaktadır.

2.6. HTPB'nin Bozunması Ve Antioksidanın Tükenmesi

Bağlayıcının depolama esnasında bozunmasına neden olan iki önemli faktör vardır:

- Üretim esnasındaki kürleşme prosesinin sonlandırılmaması
- Antioksidanın tükenmesi ve bağlayıcının oto-oksidasyonu

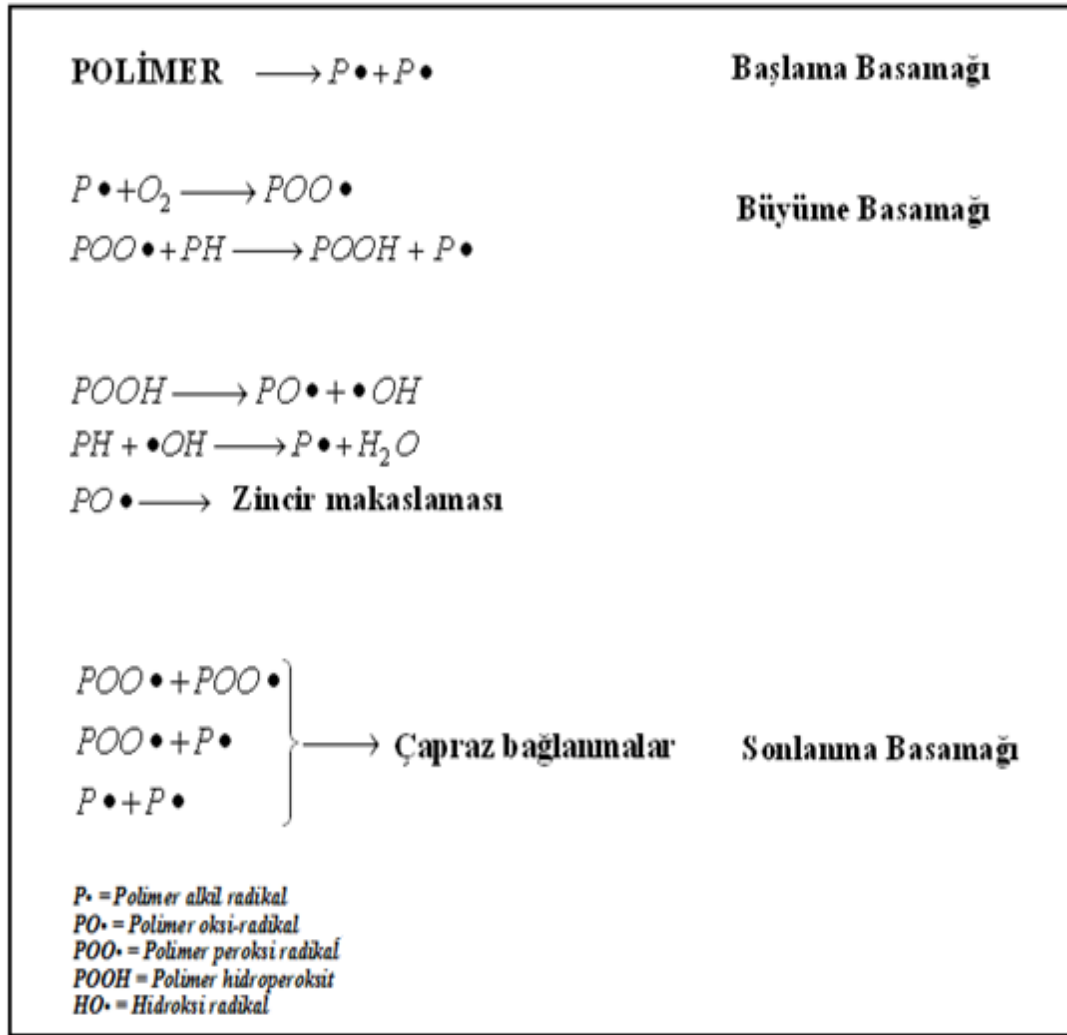
Bağlayıcıya üretim esnasında uygulanan kürleştirme işlemine tamamen son verilemediği için, depolama süresince de kürleşme devam ederek çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır. Bunun sonucunda polimerde zincir makaslaması gerçekleşmekte ve ayrılan zincirlerin reaktif serbest uçları arasında yeni kombinasyonlar meydana gelebilmektedir. Tüm bu kontrolsüz bölünmeler, ileri kürleşme ve radikal çapraz bağlanmalarının tümü çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak ya da azaltarak bağlayıcının yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Bütün bunların sonucunda ise yakıtın mekanik özellikleri bozulmaktadır [5].

Polimerin oksidatif yaşlanması üç basamakta gerçekleşmektedir [24]

Başlama Basamağı: Işık, sıcaklık ya da hidroperoksitlerin bozunması sonucunda serbest radikallerin oluşması

Büyüme Basamağı: Serbest radikaller atmosferik oksijenle birleşerek peroksi radikallerini oluştururlar. Bu radikaller polimerden kopardıkları hidrojen atomları ile hidroperoksitleri ve yeni radikalleri oluştururlar. Bu radikaller yeni oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek daha fazla hidroperoksit oluşturabilirler ya da sonlanma basamağında diğer radikallerle birleşerek kimyasal bağlar oluşturabilirler.

Polimerin oksidatif yaşlanma basamakları Şekil 2.16'da verilmiştir.

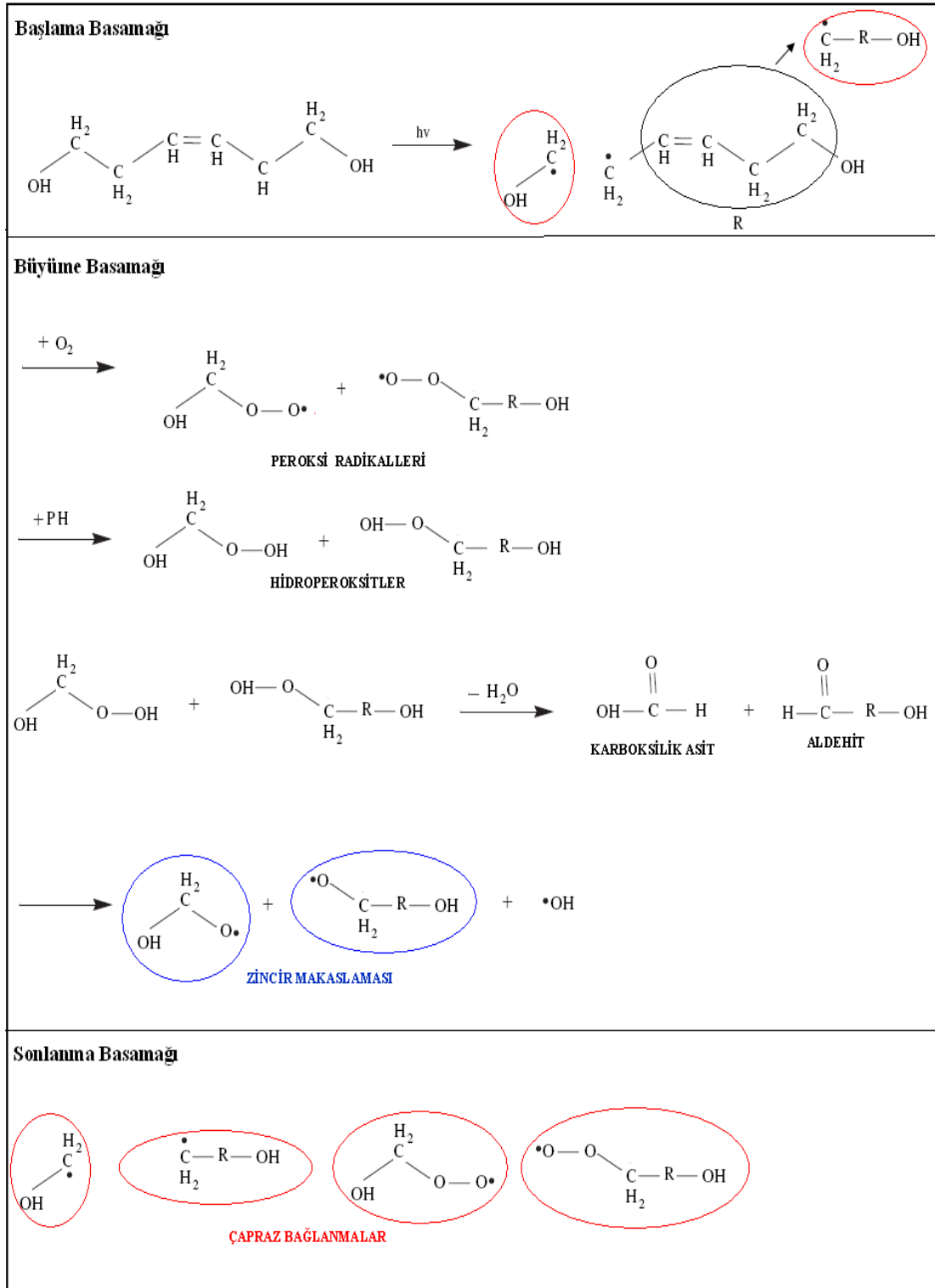


Şekil 2.16. Polimerin oksidatif yaşlanma basamakları

Depolama esnasında oksitleyici ya da ortamdaki oksijenin neden olduğu oksidatif saldırılar ile antioksidan tükenmektedir ve peroksit safsızlıklar oluşmaktadır. Peroksit safsızlıkların varlığında HTPB, farklı reaksiyonlara girebilir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan hidroperoksitler aldehitlere, ketonlara ve karboksilik asitlere dönüşebilir.

Öte yandan HTPB'nin hidroksil uçlarının fonksiyonu arttırmasıyla homopolimerleşme artmaktadır. Bunun sonucunda da viskozite ve çapraz bağ yoğunluğunda artış meydana gelmektedir. Molekül kütlelerinin dağılımındaki artış da oksidasyon etkisinin daha da açığa çıkmasına neden olmaktadır.

HTPB polimerinin oksijen ile bozunma mekanizması Şekil 2.17’de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. HTPB’in oksijen ile bozunma mekanizması

Torry ve arkadaşlarının çalışmalarında, nemli ortamda yaşlandırılan yakıt numunelerinin HTPB polimeri üzerindeki etkileri NMR spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu çalışmada, iki çapraz bağlanma şekli gözlemlenmiştir. Birincisi, bağlayıcı ajanın neden olduğu epoksi grupların serbest polimerik hidroksil gruplarla reaksiyonu ve ikincisi oksidatif çapraz bağlanmalardır [11].

2.7. Alüminyumun Yaşlanma Eğilimi

Alüminyum oksijenli ortamda bulunduğu doğası gereği yüzeyi ince bir oksit film tabakası ile kaplanarak Eş. 2.1'e göre alüminyum oksiti (Al_2O_3) oluşturur. Bu nedenle yakıt içinde metal alüminyum ile birlikte eser miktarda oksit bulunabilir. Alüminyum partikülleri üzerinde bulunan Al_2O_3 tabakası metal alüminyum ile nemiyle direkt temasını önler [25].



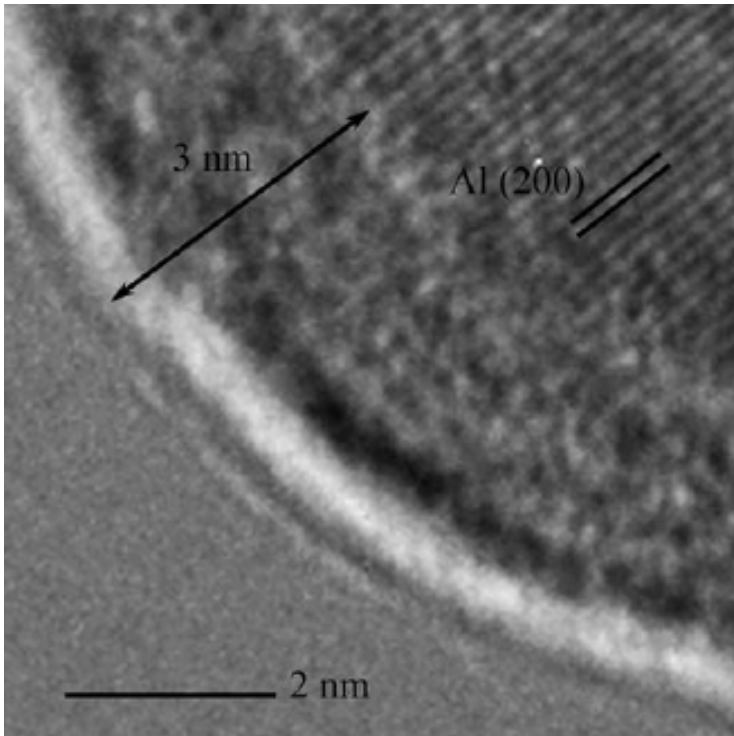
Alüminyumun mikro ve nano partikülleri, üzerinde ince bir tabaka halinde oksit yapısı bulunmasına rağmen, nem ortamında Eş. 2.2, Eş. 2.3, Eş. 2.4 ve Eş. 2.5'e göre hızlı bir şekilde bozunurlar. Yaşlanma esnasında nem, gözenekli oksit yapısı içine girip, aktif alüminyum (Al) ile Eş. 2.2'ye göre bayerite $Al(OH)_3$ ve Eş. 2.3'e göre boehmite $AlO(OH)$ yapılarını oluşturmaktadır. Ayrıca alüminyum oksit ile de reaksiyona girerek $Al(OH)_3$ ve $AlO(OH)$ yapılarını oluşturabilmektedir [26].



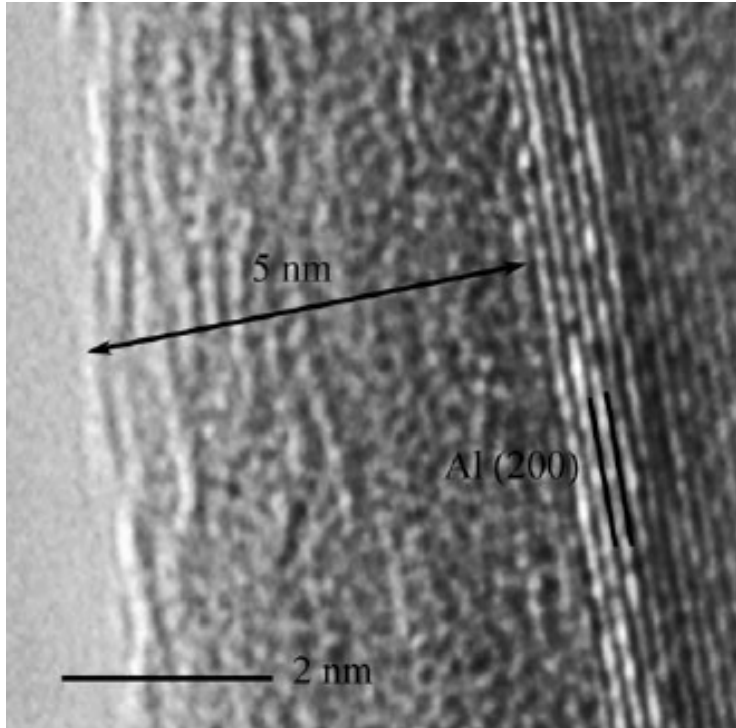
Yakıt yaşlanmasını termokimyasal açıdan anlayabilmek için, alüminyum tozlarının yaşlanma eğilimi anlaşılabilmelidir.

Li ve arkadaşlarının çalışmalarında orijinal nano-alüminyum tozunun 3 nm. kalınlığında amorf oksit tabakası ile kaplı olduğu, ancak, nano-alüminyum tozunun %80-90 bağıl nemde ve 30 °C’de, 8 hafta yaşlandırıldığında, yüzeyindeki oksit filminin 5nm. kalınlığa ulaştığı yüksek çözünürlüklü TEM cihazı ile tespit edilmiştir. Ayrıca oksidasyonun Alüminyum parçasının içerisine doğru ilerlediği bu çalışma ile belirlenmiştir [12].

Resim 2.1’de nano-alüminyum parçalarının yaşlanma öncesi ve Resim 2.2’de nano-alüminyum parçalarının yaşlanma sonrası TEM resimleri görülmektedir.



Resim 2. 1. Yaşlanma öncesinde orjinal nano-alüminyum tozu [12]



Resim 2. 2. %80-90 bağıl nemde, 8 hafta yaşlanmış nano-alüminyum tozu[12]

Cerri ve arkadaşlarının çalışmalarında ise, 16 μm 'lik mikro alüminyum tozlarının yaşlandırılması sonucunda elde edilen aktif alüminyum, alümina ve bayerit oranları hesaplanmış ve Çizelge 2.2'de verilmiştir. Bu çalışmaya göre, Al yaşlandığında bayerite'yi ($\text{Al}(\text{OH})_3$), alüminyum oksitten (Al_2O_3) daha çok oluşturmaktadır [14].

Çizelge 2.2. Mikro Alüminyum partiküllerinin bileşimi [14]

<i>Alüminyum tozunun bileşimi</i> <i>Kütlece %</i>	<i>Yaşlanmamış</i>	<i>Yaşlanmış</i>
<i>Al</i>	99.6	72.5
<i>Al₂O₃</i>	0.4	0.4
<i>Al(OH)₃</i>	0.0	27.1

Yaşlanmış mikro ve nano alüminyum tozları içeren yakıt numuneleri üzerinde yapılan performans testlerinin sonuçları Çizelge 2.3’de verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde yaşlanma sonucu aktif alüminyum miktarındaki azalma ile birlikte hem balistik performansta hem de yanma işleminin veriminde (ateşleme sıcaklığında düşüş ve çift faz kayıpları) dikkate değer düşüşler olduğu görülmektedir [14].

Çizelge 2.3. Yaşlanmış ve yaşlanmamış alüminyum tozları içeren numunelerin termodinamik performansları [14]

<i>Balistik Performans</i>	<i>Yaşlanmamış</i>		<i>Yaşlanmış</i>	
	<i>AV 03*</i>	<i>AV 04**</i>	<i>AV 03*</i>	<i>AV 04**</i>
<i>Isp E, S</i>	252.0	259.1	246.5	249.4
<i>Ispv E, N.S/dm3</i>	4186.0	4367.0	4090.0	4293.0
<i>I spvakum E,S</i>	272.2	281.0	266.0	269.8
<i>Yanma odası sıcaklığı, K</i>	2967.5	3146.2	2852.2	2927.3

*Tanecik büyüklüğü: 16 μm ., yakıttaki bileşimi kütlece % 6

**Tanecik büyüklüğü: 16 μm ., yakıttaki bileşimi kütlece % 12

Bu çalışmalar bir kez daha saklama koşullarının önemini ve motor borusunun contalanmasındaki kalitenin etkisini göstermektedir.

2.8. Korozyon

2.8.1. Korozyon kavramı ve mekanizması

Korozyon, metal ve alaşımların çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozunmaları olarak tanımlanır. Ancak bu terim daha çok metal veya alaşımlarının bulundukları ortam ile kimyasal reaksiyona girerek metalik özelliklerini kaybetmesi olayı için kullanılır.

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletim yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya küçük dış akımların etkisi ile yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur [27].

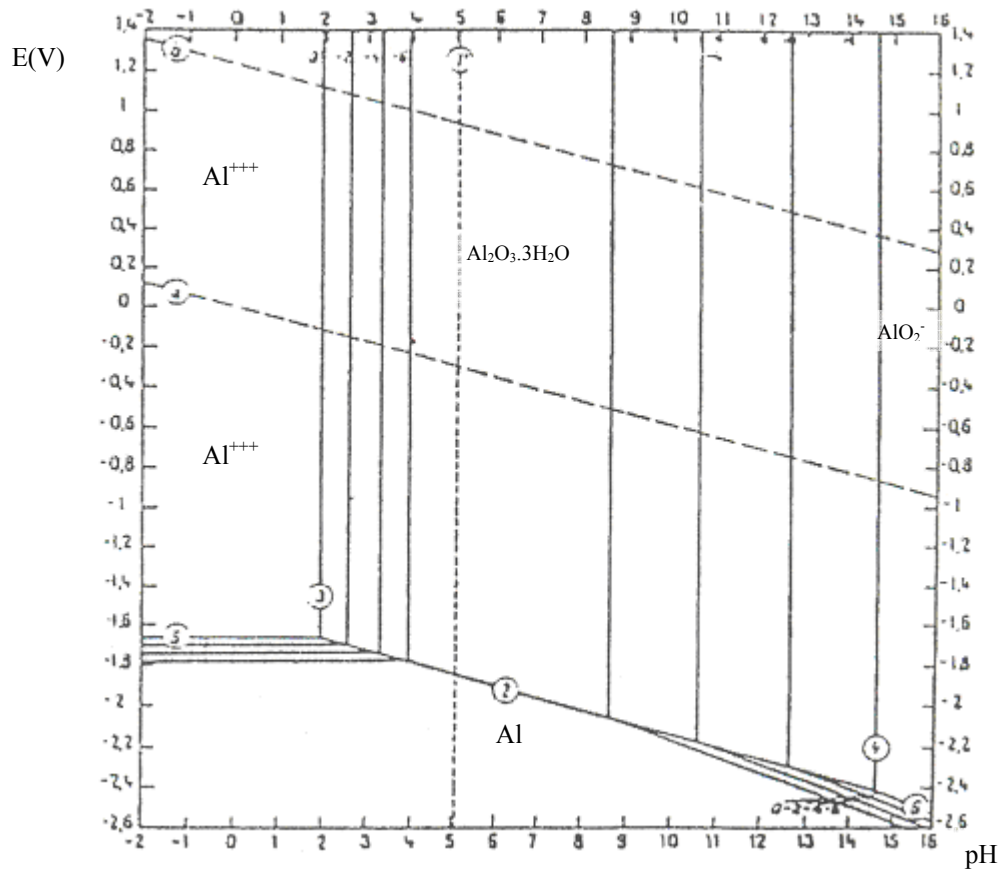
2.8.2. Alüminyum-su sistemi

Alüminyum için geçerli tepkimeler, Eş. 2.6, Eş. 2.7, Eş. 2.8, Eş. 2.9, Eş. 2.10 ve Eş. 2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.18’de Al için Pourbaix diyagramı verilmiştir. Bu diyagrama göre, potansiyelin – 1,78 V ve pH’ın yaklaşık 4’ten küçük olduğu bölgelerde alüminyum iyonlar halinde çözeltiye geçerek korozyona uğrar (korozyon bölgesi). Potansiyelin –1,78 V’dan daha negatif değerlerinde ise metal doğal olarak korozyondan korunmaktadır (bağırsıklık bölgesi). Alüminyumun korozyona uğramadığı potansiyel bölgesinde pH arttırılacak olursa, Al^{3+} iyonları ortamdaki OH^- iyonları ile hidroksit

oluşturarak metal yüzeyinde çöker. Bu bölgede metal yüzeyi dış etkilere korunduğu için korozyon olmaz ve metal pasif haldedir (pasiflik bölgesi). pH'nın daha çok artırılması halinde yüzeydeki hidroksit veya oksitler kompleks iyonlar oluşturarak tekrar çözünür. Yani korozyon bölgesine geçilmiş olur.



Şekil 2. 18. 25 °C’de Al için Pourbaix diyagramı (Pourbaix 1974)

2.9. Elektrokimyasal Yöntemler

2.9.1. Potansiyostatik yöntem

Bu yöntemde potansiyostat sistemi ile çalışma elektrodu potansiyeli belli bir aralıkta ve hızda değiştirilir. Deney elektrodunun potansiyeli referans elektroduna karşı kaydedilirken üçüncü elektroda (Pt) karşı akım ölçülür. Potansiyostatın görevi elektroliz devresine akım verirken metalin potansiyelini istenilen belli değerlerde sabit tutmaktır. Potansiyostatik yöntem üç farkı şekilde uygulanır;

Birincisinde; potansiyel belirli bir hızda sürekli olarak değiştirilerek akımdaki değişme izlenir. Tarama hızlı yapılırsa elektrot yüzeyinde potansiyele bağlı elektrokimyasal denge kurulamaz. Ara basamaklar bu yolla görülebilir.

İkincide; uygulanan potansiyeller adım adım değiştirilir ve her potansiyel basamağında kısa bir süre beklenir (Bu şekilde zamana göre akım değişim hızının azalması sağlanır). Elektrokimyasal denge belli bir dereceye kadar kurulmuş olur.

Üçüncüde; uygulanan potansiyelde sabit akım değeri elde edilinceye kadar beklenerek, elektrokimyasal dengenin tam olarak kurulması sağlanır. Bu şekilde uygulanan potansiyele karşı akım değerleri grafiğe alınır.

2.9.2. Galvanostatik yöntem

Bu yöntemde akım sabit tutulup, potansiyel değişimi izlenir. Bu yöntem de dış devreden kontrol edilen akım şiddetine bağlı olarak potansiyel değişimi izlenir. Yöntem iki şekilde uygulanır.

Yarı kararlı galvanostatik yöntemde, uygulanan her akım değeri için potansiyel değişim hızının azaldığı belli bir süre sonunda okunan potansiyel değerleri akıma karşı grafiğe geçirilir. Kararlı galvanostatik yöntemde ise, uygulanan her akım değeri

için potansiyelin tam olarak dengeye gelmesi beklenir. Zamanla değişmeyen potansiyel değerleri uygulanan akıma karşı grafiğe geçirilir.

2.10. Karakterizasyon Metodları

2.10.1. Elektrokimyasal korozyon

Korozyon, metal veya metal alaşımlarının çevreleriyle yavaş oksidasyon ile bozuldukları doğal bir kimyasal süreçtir. Sulu çözeltilerde korozyon reaksiyonları elektrokimyasaldır ve metal ile çevresi arasında elektron transferi ile olur. Anodik reaksiyonla metal çözünerek korozyona uğrar.



Buna karşın katodik reaksiyon, metallerden açığa çıkan elektronlarla oksijenin indirgenmesi Eş. 2.13 ve Eş. 2.14, hidronyum iyonunun indirgenmesi Eş. 2.15 veya suyun indirgenmesi Eş. 2.16 ile olur.

Metale yeterince elektron aktarılırsa, Eş. 2.15'e göre hidrojen gazı oluşurken aynı zamanda Eş. 2.12'ye göre metal de indirgenir. Dolayısıyla metale negatif potansiyel uygulandığından metalin korozyon hızı azalır.

2.10.2. Polarizasyon veya aşırı gerilim

Eş. 2.12 ve Eş. 2.15'deki elektrokimyasal reaksiyonlar sınırlı hızda olur. Eş. 2.15'deki reaksiyon için negatif potansiyel uygulayarak aşırı miktarda elektron sağlanır veya Eş. 2.13 ve Eş. 2.14 reaksiyonları için gerekli olan çözünmüş oksijen derişimi önemli miktarda azaltılırsa (derişim polarizasyonu), yüzey potansiyeli negatif hale getirilmiş olur. Bu olay aşırı miktardaki negatif yüklü elektronun metal ile çözelti arasında reaksiyona girmesi için birikmesi demektir. Bu da reaksiyon hızında azalmaya neden olur. Bu olaya da polarizasyon denir. Buna benzer olarak Eş. 2.12'deki reaksiyonda yeterince elektron açığa çıkmaması nedeniyle fazladan anodik potansiyel uygulamak gerekir. Buna da anodik polarizasyon denir.

2.10.3. Pasiflik

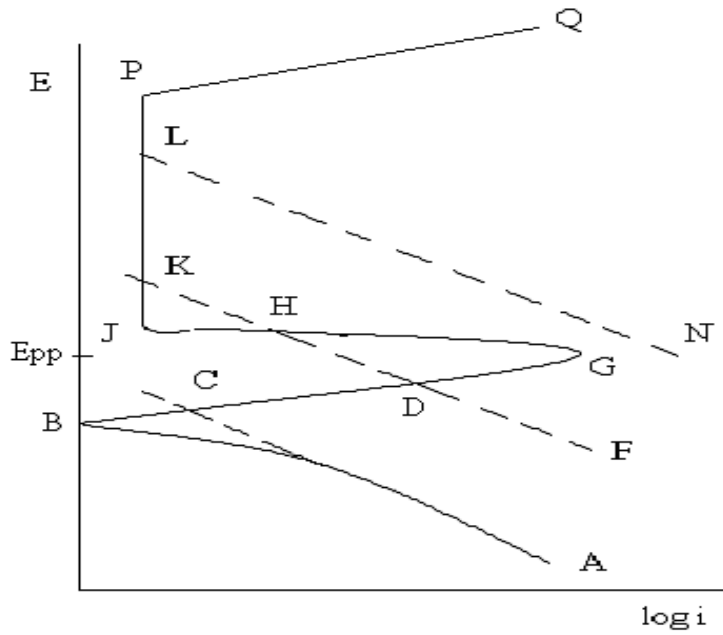
Pek çok korozyon ürünü elektrolit içinde çözünmez. Metal oksidi gibi korozyon ürünlerinin yüzey üzerinde kapatıcı, koruyucu bir film oluşturmaya pasiflik denir. Kimyasal ve mekanik pasiflik olmak üzere iki çeşit pasiflik vardır.

Kimyasal pasiflik d bandı tam olarak elektronlarla dolmamış geçiş grubu metallerinde (demir ve platin grubu metalleri, krom, molibden, zirkonyum, tungsten, titan ve alüminyum) gözlenir. Bu metallerin pasifliği yüzeylerinde gözle görülemeyen çok yoğun ve ince yarı iletken bir oksit veya hidrat filmi ile kaplanması ile açıklanır. Bu yapışık tabaka çok ince (20 nm) olmasına rağmen korozyona karşı oldukça dayanıklıdır. Elektrot potansiyelleri hızla 0,5 V ile 2,0 V arasında bir farkla pozitif değerlere kayar. Metaller bu pasifleşme potansiyelinin altında süratle korozyona uğramasına rağmen pasifleşme potansiyelinin üzerinde korozyon hızı oldukça azalır. Metallere pozitif gerilim uygulayarak, metal potansiyelini pasifleşme potansiyelinin üzerinde tutularak korozyondan korunabilir. Bu olaya da anodik koruma denmektedir.

Elektrokimyasal tekniklerle pasif filmlerin oluşumu parçalanma potansiyeli ve dolayısıyla çukur korozyonuna uğrama eğilimi araştırılabilir. Şekil 2.19'da

pasifleşebilen bir metal için korozyon davranışı şematik olarak gösterilmiştir. Şekildeki CA, KF ve LN doğruları üç farklı katodik olaya ait polarizasyonun akımla değişimini karakterize eder. Şekildeki BA katodik eğrisi, bu potansiyel aralığındaki anodik ve katodik akımların toplamıdır. Katodik olay tek başına CA eğrisi ile gösterilir. Bu katodik reaksiyon yerine KF eğrisini veren reaksiyon cereyan ederse (asitli koşullarda hidrojen çıkışı) anodik ve katodik eğriler D,H ve K'da kesişirler. Bu durumda anodik ve katodik akımların eşit olduğu üç nokta vardır. K ve H arasında katodik akım anodik akımdan büyüktür. H ve D arasında tersi doğrudur. NL durumunda sadece kararlı tek bir L noktası vardır. Metal PL aralığında tamamen pasif durumdadır. Pasif film lokalize korozyona karşı metali korur. P'de ise uygulanan potansiyelde koruyucu film parçalayacak yeterli enerji vardır. Bu potansiyelde çukur oluşma hızı en büyüktür. Bu potansiyel malzemelerin çukur korozyonuna uğrama eğilimlerini belirleyen bir parametre olarak kullanılır. P'den daha büyük potansiyellerde çukur oluşumu ilerler. Eğrinin bu bölgesine transpasif potansiyel denir.

B noktasında metal pasifleşmemiştir, serbestçe korozyona uğrar. Metale G'den daha büyük anodik potansiyel uygulanırsa pasif davranış gösterir. B'den daha pozitif potansiyellerde korozyon hızında bir artış olur. G pasifleşme potansiyelinde korozyon hızı maksimuma ulaşır. Bu potansiyel Epp sembolü ile gösterilir. J ve P aralığında akım yoğunluğu kararlı ve en düşük değerindedir.



Şekil 2.19. Şematik potansiyodinamik polarizasyon eğrisi

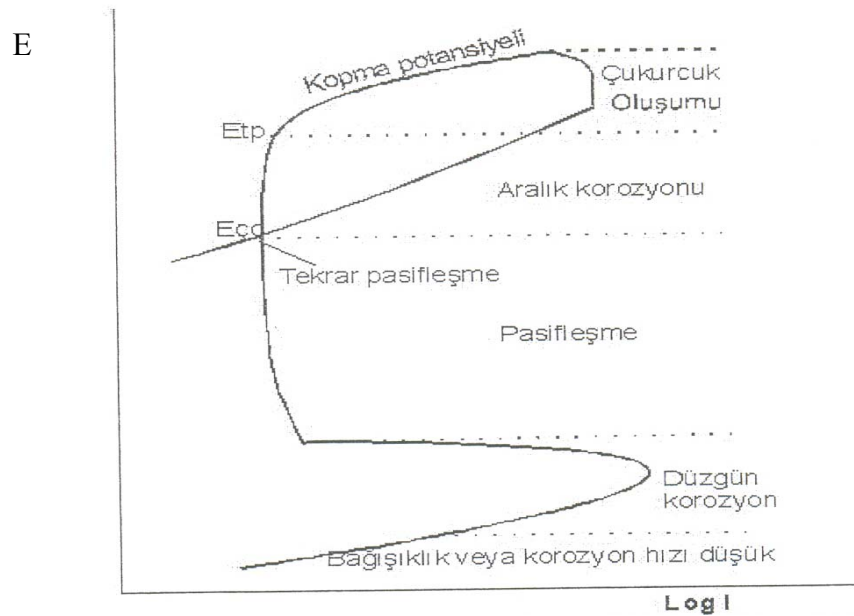
2.11. Korozyon Hızı Ölçme Teknikleri

2.11.1 Potansiyodinamik metot

Potansiyodinamik metod, elektrokimyasal bir sistemde metal ve alaşımların pasiflik davranışları incelemeye kullanılır. Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda; aktif, pasif, transpasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli, pasifleşme kararlılığı hakkında genel anlamda fikir sahibi olunabilmektedir. Metalin pasif durumda veya polarize ederek pasifleştirilebileceği konusunda da fikir sahibi olunabilir. Pasif bölge akımı ve transpasif bölge potansiyeli belirlenerek pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlılığı hakkında bir kanıya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır.

2.11.2. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözelti ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada akımın ani artış gösterdiği potansiyele çukurcuk potansiyeli denir. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir. Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyellerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak, daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Aradaki fark ne kadar küçükse oluşum eğilimi o kadar küçüktür. Koruma potansiyelinin çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz (Şekil 2.20)



Şekil 2.20. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

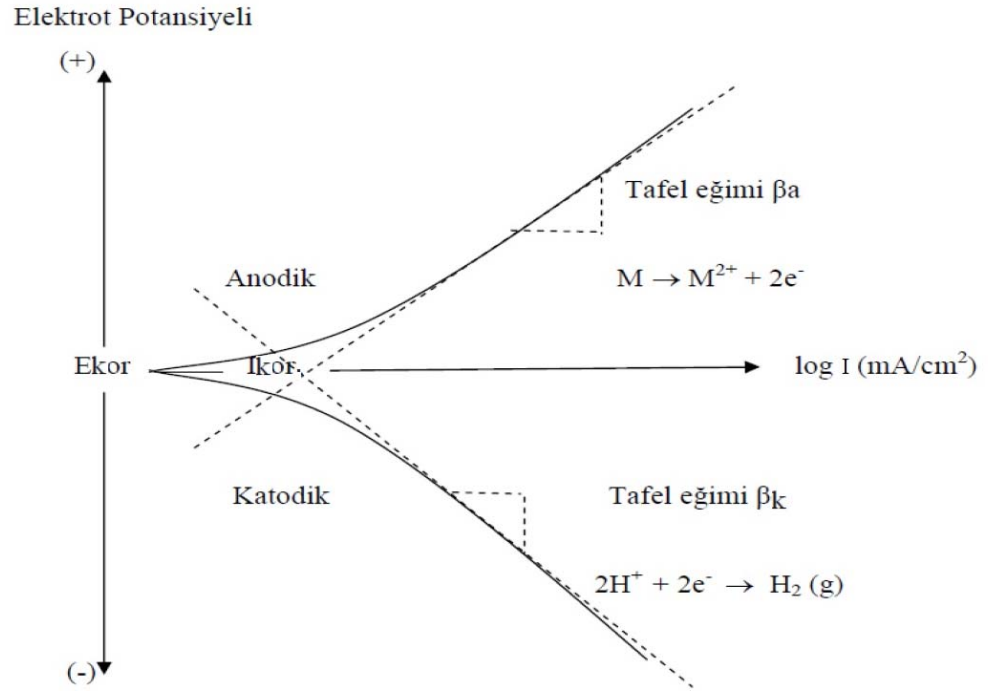
2.11.3. Galvanik eşleşme

Galvanik korozyon tekniği bir metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını kalitatif olarak anlamak için kullanılır. Korozi ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırıldığı takdirde aralarında genellikle bir potansiyel fark oluşur. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlandığında bu potansiyel farkından dolayı elektronlar birinden diğerine akar. Korozyona dayancı az olan metal anot, diğeri ise katot olur ve galvanik korozyon oluşur. Galvanik korozyonun ölçümünde kullanılan cihaz sıfır dirençli ampermetredir. Cihaz aynı anda iki elektrot arasında geçen akımı ve elektrot potansiyelini ölçer. Çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasındaki akım veya akım yoğunluğunun ölçüsü galvanik korozyonun derecesini verir ve bu zamana karşı kaydedilir. Potansiyostat, karşı elektrot ile referans elektrotun birleştirilmesi sıfır dirençli ampermetreye dönüştürülebilir. Hem anot hem de katodun polarizasyon davranışından dolayı zamanla iki metal arasında farklı akımlar kaydedilecektir. Zamana karşı elde edilen akım grafiklerin yorumlanmasıyla galvanik korozyonun olup olmadığı hakkında kalitatif bilgi edinebilir.

2.11.4. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlarından biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O_2 veya H^+ ın indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır.

Şekil 2.21’de Tafel polarizasyon diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi E-logi eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır.



Şekil 2.21. Anodik ve Katodik polarizasyon eğrileri

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

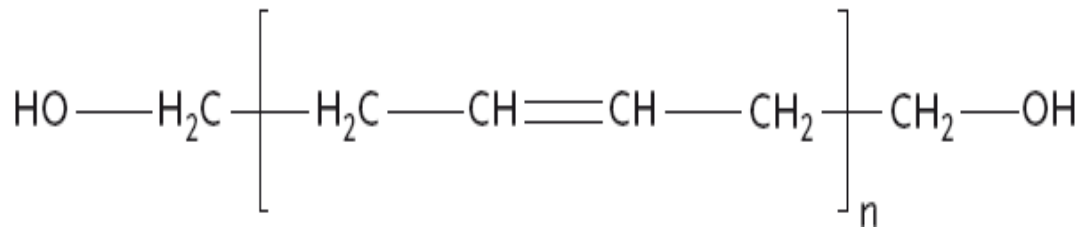
3.1. Kullanılan Kimyasallar

Numune hazırlamada ve testlerde kullanılan kimyasalların tanımı ve özellikleri ile kaynağı Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

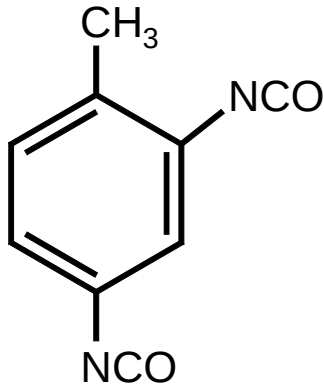
Çizelge 3.1. Kimyasalların tanımı ve özellikleri

Tanımı	Özellikleri	Kaynağı
Potasyum Klorür (KCl)	Molekül Kütlesi: 74.56 g/mol	JT Baker, Hollanda
Hidroksil uçlu Polibütadien (HTPB)	Hidroksil değeri: 47,1 mg KOH/gr Molekül Kütlesi: 2800 g/mol Saydam akışkan sıvı Eş değer ağırlığı: 1190	Sartomer, USA
Dioktiladipat (DOA)	Molekül Kütlesi: 370,57 g/mol DN< -70 °C KN: 175°C Saydam akışkan sıvı	Fluka AG., Almanya
Toluen diizosiyanat (TDI)	İsomer oranı: 2,4 %80, 2,6 %20 Saydam akışkan sıvı Eş değer ağırlığı:87	Fluka AG., Almanya
2,2'-metilen-bis (6-tert-bütil-4-metil fenol) (AO-2246)	Molekül Kütlesi: 340,50 g/mol DN: 123-127 °C Saflık ≥ % 99,0	Sigma-Aldrich Co., USA
Alüminyum (Al)	Tanecik büyüklüğü: 4,5 -9 mikron Saflığı: % 99,70	Toyol Inc., USA
Hidroklorik Asit (HCl)	Hacimce %37 lik asit Molekül Kütlesi: 36,5 g/mol	Merck, Almanya

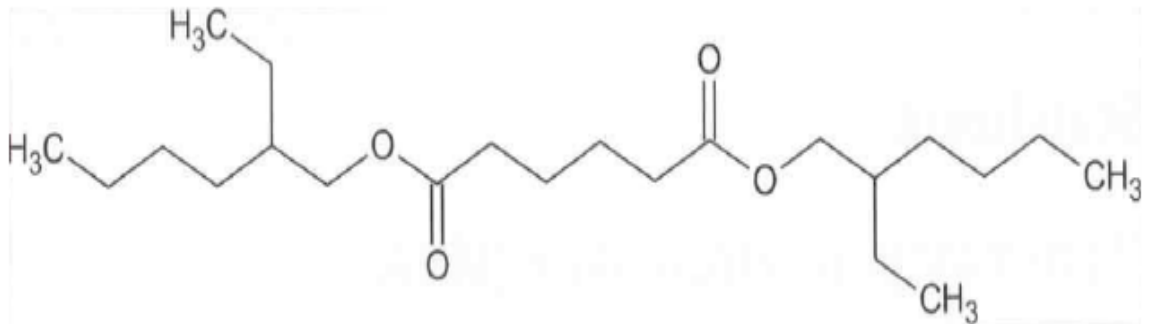
Numune hazırlamada ve testlerde kullanılan Hidroksil uçlu Polibütadien (HTPB) Şekil 3.1., Toluen diizosiyanat (TDI) Şekil 3.2., Dioktiladipat (DOA) Şekil 3.3. 2,2'-metilen-bis(6-tert-bütil-4-metil fenol) (AO) Şekil 3.4 ve Alüminyumun SEM fotoğrafları Resim 3.1'de verilmiştir.



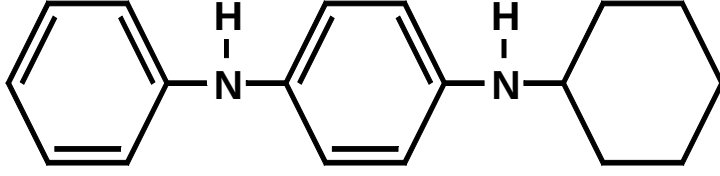
Şekil 3.1. Hidroksil uçlu Polibütadien (HTPB)



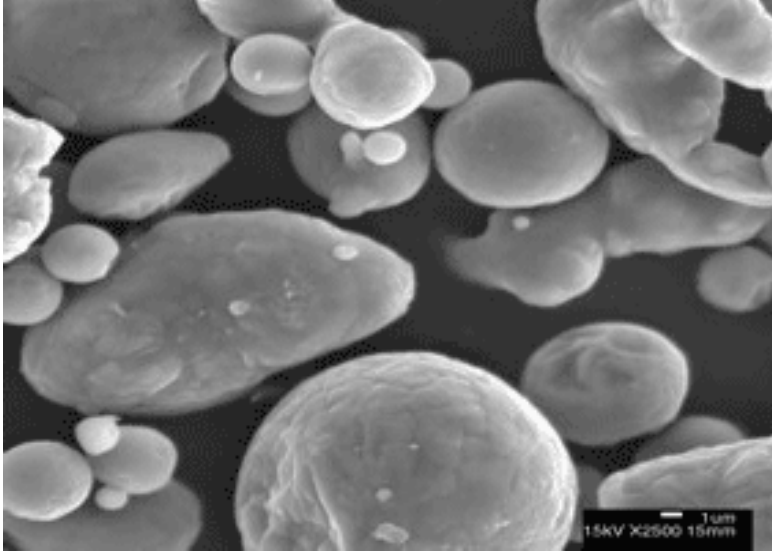
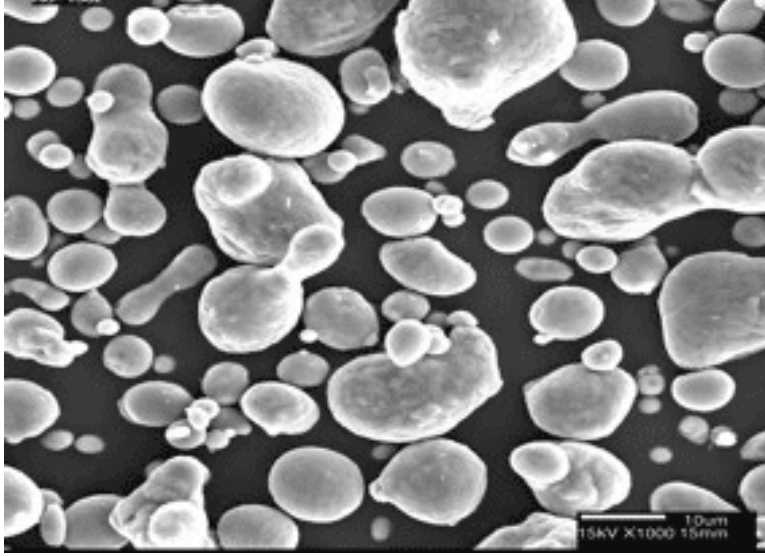
Şekil 3.2. Toluen diizosiyanat (TDI)



Şekil 3.3. Şekil 3.1. Dioktiladipat (DOA)



Şekil 3.4. 2,2'-metilen-bis(6-tert-bütül-4-metil fenol) (AO)



Resim 3.1. Alüminyumun SEM resimleri

3.2. Kompozit Numunesinin Hazırlanması

KCl, HTPB, DOA, TDI ve Al içeren kompozit numuneler, Çizelge 2.1.'deki kompozit yakıt bileşimi değerleri referans alınarak hazırlanmıştır. Karışım içerisinde HTPB ve Al'un kütlece yüzde oranları değiştirilerek, diğer bileşenlerin kütlece yüzde miktarları sabit tutulmuştur. Hazırlanan numunelerin izosiyanat indeksleri Eş. 3.1'e göre hesaplanarak, Çizelge 3.2'de verilmiştir. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi 0,89 ile 1,27 arasında değişen değerler elde edilmiştir.

$$W_{TDI} = (IR) (EW_{TDI}) \left[\sum_n \frac{W_{HTPB}}{EW_{HTPB}} \right] \quad (3.1)$$

W_{TDI} = TDI'nin kütlesi (gr)

EW_{TDI} = TDI'nin NCO eş değer kütlesi

W_{HTPB} = HTPB'nin kütlesi (gr)

EW_{HTPB} = HTPB'nin OH eş değer kütlesi

IR = İzosiyanat indeksi (NCO /OH)

Çizelge 3.2. Numunedeki bileşenlerin kütlece yüzde oranları (%)

	HTPB	Al	KCl	AO	DOA	TDI	HTPB/Al	IR
1	20	4,5	71,8	0,2	2,2	1,3	4,44	0,89
2	18	6,5	71,8	0,2	2,2	1,3	2,77	0,99
3	16	8,5	71,8	0,2	2,2	1,3	1,88	1,11
4	14	10,5	71,8	0,2	2,2	1,3	1,33	1,27

Numuneler, yakıtlarda oksitleyici olarak kullanılan amonyum perklorat (NH_4ClO_4), yerine potasyum klorür (KCl) kullanılarak hazırlandı. Katı içerik olarak KCl'ün kullanılmasıyla, kompozitin çevresel hassasiyetlere (darbe, sürtünme, statik elektrik vb.) karşı kararlılığını sürdürmesi ve oksitleyiciden bağımsız olarak bozunmayı sağlayan etkilerinin incelenebilmesi sağlandı.

Numunenin hazırlanması:

1. HTPB, AO, DOA, KCl ve Al 60 °C sıcaklıktaki etüvde yarım saat bekletildi.
2. HTPB, AO ve Al karıştırma kabının içine alındı.
3. Isıtıldığında daha akışkan bir yapı gösteren HTPB polimeri, önce AO, Al ve daha sonra KCl ile karıştırıldı. Karışıma son olarak, DOA ve TDI eklendi (Resim 3.2).
4. Karışım havasının alınması için vakum etüvünde 4 inch-Hg psi basınçta yarım saat bekletildi.
5. Elde edilen numune, karıştırma kabının içinde 60 °C sıcaklıkta 7 gün boyunca kurlaşması için etüv içerisinde sabit sıcaklıkta bekletildi (Resim 3.3).



Resim 3.2. Numunelerin karıştırılarak hazırlanması



Resim 3.3. Numunelerin 60 °C sıcaklık ve 7 gün boyunca kürleşmesinden sonraki görüntüleri

3.3. Yaşlandırma

3.3.1. Hızlı yaşlandırma

Malzemelerin düşük sıcaklıklarda, doğal yaşlanma sürecinde göstereceği yaşlanma eğilimi, yüksek sıcaklıklarda, daha kısa süreli ve hızlı yaşlandırmalar yapılarak tahmin edilebilir [28].

Hızlı yaşlandırma çalışmalarının geçerli olmasının en önemli nedeni; yaşlandırmada kullanılan sıcaklık aralıklarının oluşabilecek herhangi bir faz geçişine neden olmamasıdır. Ayrıca hızlı yaşlandırma ortamında nem, oksijen atmosferi ya da inert atmosfer gibi farklı çevresel koşullar kullanılarak yaşlanma eğilimine etki eden parametreler gözlemlenebilir [23].

Hızlı yaşlandırma çalışmalarında, kimyasal reaksiyonların hızının sıcaklık ile değişimi Eş. 3.2'deki Arrhenius denklemi ile açıklanabilir [29].

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (3.2)$$

E= Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)

A=Frekans faktörü

R=Gaz sabiti (8,314x0,001 kJ/Kmol)

T=Sıcaklık (K)

k= Reaksiyon hızı

Aktivasyon enerjisi, tek basamaklı kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ihtiyaç duyulan en az miktardaki enerji olarak ifade edilir. Ancak, sıcaklıkla hızlı yaşlandırmanın yapıldığı, pek çok uygulamada durum daha karmaşık olabilir. Çünkü birden fazla reaksiyon gerçekleşebilir [32].

3.3.2. Hızlı yaşlandırma süresinin hesaplanması

Hızlı yaşlandırma sıcaklıklarının malzemenin mikro yapısındaki değişimleri düzenli olarak etkilediği varsayılır.

Malzemelerde farklı sıcaklıklarda, hızlı yaşlandırma ile ölçülen verilere karşı elde edilen eğriler, zaman eksenine üzerine yerleştirilerek Eş. 3.3'de verilen zaman-sıcaklık “değişim faktörü” aT elde edilir [30].

$$aT = \frac{t_{ref}}{t_s} \quad (3.3)$$

t_{ref} = Referans sıcaklıktaki test süresi

t_s = Test sıcaklığında aynı verileri elde etmek için gereken zaman

Seçilen her referans sıcaklıkta elde edilen bu eğrilere “ana eğriler” denir. Eğer düzgün bir ana eğri elde edilebilirse, test sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda ve daha uzun zaman diliminde, ölçülecek parametreler için doğru veriler elde edilebilir.

Değişim faktörünün sıcaklık ile ilişkisi Arrhenius denkleminde Eş. 3.4 elde edilir [31–33];

$$t_{25} = t_s * e^{\left\{ \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T_s} \right) \right\}} \quad (3.4)$$

T_s : Hızlı yaşlandırma sıcaklığı, K

T_{25} : Normal koşullarda saklama sıcaklığı (25 °C), K

t_{25} : Normal koşullarda saklama süresi, yıl

t_s : Hızlı yaşlandırma süresi, yıl

E : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

Eş. 3.4 kullanılarak 25 °C’de 1, 3, 5 ve 10 yıl doğal yaşlanma sürelerine karşılık gelen yaşlandırma süreleri, 90 °C sıcaklığa göre hesaplanarak Çizelge 3.3’te verilmiştir. Aktivasyon enerjisi değeri olarak HTPB ve Al bazlı kompozit yakıtlar için belirlenen 71 kJ/mol değeri kullanılmıştır [1]. Hızlı yaşlandırma çalışmaları etüvde ve mikrokaleorimetrede 90 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

Çizelge 3.3. 25°C ve 90 °C sıcaklıklarda yaşlandırma süreleri

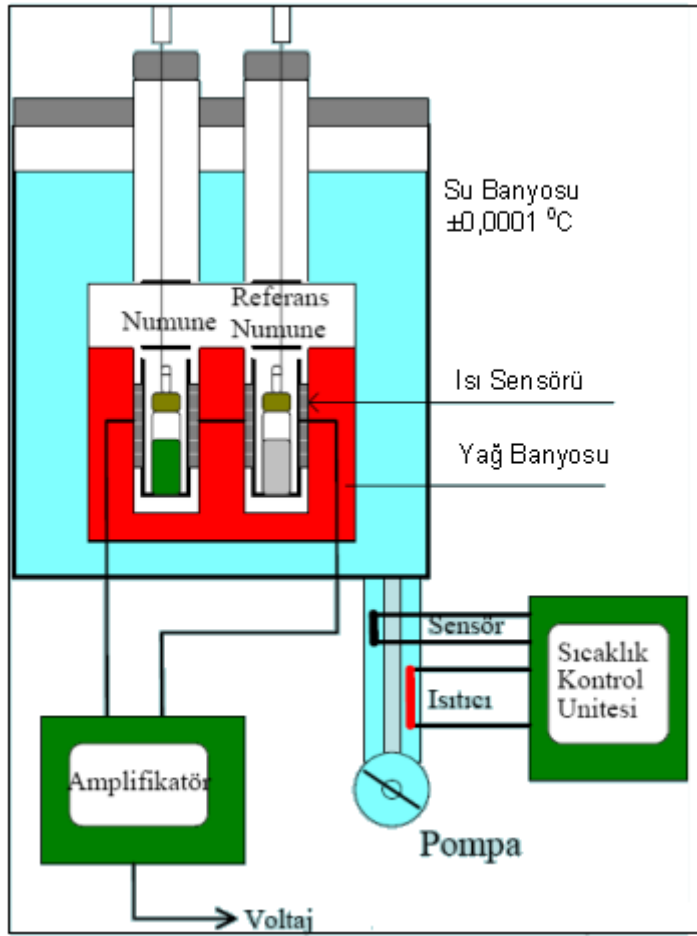
SICAKLIK		ZAMAN		
25°C	1 yıl	3 yıl	5 yıl	10 yıl
	2 gün	7 gün	11 gün	22 gün

Hazırlanan numuneler, 90 °C sıcaklıkta, 22 gün boyunca mikrokalorimetre (MC) ve etüv içerisinde oksijen ve nem ortamlarında hızlı yaşlandırıldı.

MC cihazının çalışma prensibi

MC cihazı ısı akışı prensibine dayanan ve kalorimetrik metotların kullanıldığı bir cihazdır. MC cihazı ile, kompozisyon içerisinde oluşan tüm reaksiyonların toplamına ait entalpi değişimleri istenilen sıcaklık değerlerinde zamana bağlı olarak ölçülebilmektedir. Cihazın çok hassas ölçüm yapabilme yeteneğinden dolayı çok düşük miktarlardaki ısı değişimleri mikrowatt seviyesinde kolaylıkla tespit edilebilmektedir. MC cihazında kullanılan numune ampullerinde nem, oksijen vb. atmosfer ortamları oluşturulabilmektedir. Bunun sonucunda malzemelerin farklı ortamlarda, hızlı yaşlandırmasıyla gerçekleşen ısı değişimleri zamana bağlı olarak gözlenebilmektedir.

Metal blok şeklindeki kalorimetre hücresi ısı kontrollü sıvı ortam (su veya yağ) içerisine daldırılmaktadır. İki veya daha fazla gözü olan metal bloğun bir gözüne numunenin bulunduğu ampül; diğerine ise cansız malzeme içeren referans ampül yerleştirilmektedir. Her iki ampül de yüksek hassasiyette ısı çiftlere (Peltier Tipi) bağlı numune tutucular içerisine yerleştirilmektedir. Numune ve referansa bağlı ısı çiftler arasından ölçülen voltaj farkı sürekli kaydedilmektedir. Bu voltaj ısı akışı ile dolayısıyla reaksiyon hızı ile orantılı olmaktadır. MC cihazının çalışma prensibi Şekil 3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.5. MC cihazının çalışma prensibi

Cihaz yüksek hassasiyette ölçüm yapabilme yeteneğinden dolayı %1'in altındaki bozunma oranlarının kayıt altına alınması mümkün olup, bu özelliği ile DSC vb. termal analiz yöntemlerine üstünlük sağlamaktadır. Mikrokalorimetrenin yaygın olarak kullanılan diğer adı da Isı Akış Kalorimetresi (Heat Flow Calorimetry-HFC)'dir. MC ile kendiliğinden ısınmaya sebep olabilecek entalpi değişimlerinin tespit edilmesi mümkündür.

MC ve etüvde yaşlandırma arasındaki farklar

Atmosfer kontrollü (bağıl nem, oksijen basıncı vb.) gelişmiş bir MC ölçümünde gerçekleştirilen çalışma, etüv içinde gerçekleştirilen hızlı yaşlandırma çalışmaları ile benzerlik göstermektedir. Fakat MC ile devam eden yaşlandırma çalışmasına ait sürekli bir bilgi akışı elde edilebilir. Bu özelliği ile MC metodu üstünlük göstermektedir. Ayrıca fiziksel veya kimyasal olarak değişime uğrayan ve bu değişim esnasında ısı açığa çıkaran tüm malzemelerin MC ile incelenmesi mümkün olmaktadır.

Etüvde hızlı yaşlandırma

Kompozit numuneler cam bir desikatör içinde atmosfere açık olarak 90 °C sıcaklıkta, toplam 22 gün yaşlandırıldı. Numuneler desikatöre konulmadan evvel yüzeyleri zımparalandı (Resim 3.4). Yaşlanmanın nem ortamında gerçekleşmesini sağlamak için, cam desikatörün içerisine doymuş NaCl tuz çözeltisi konularak ortamda %75 nem oluşması sağlandı [34]. Bu çalışmada Memmert Marka sirkülasyonlu etüv kullanılmıştır. Etüvde hızlı yaşlandırma düzeneği Resim 3.5’de verilmiştir. Etüvde yaşlandırılan numuneler 2., 7., 11. ve 22. günlerde etüvden çıkarılarak elektrokimyasal ve spektroskopik ölçümlerle analiz edildi.



Resim 3.4. Yüzeyleri zımparanlanmış numunelerin görüntüsü



Resim 3.5. Numuneleri etüvde 90 °C sıcaklık, %75 nem ve ortam oksijeninde hızlı yaşlandırma düzeneği

Mikrokalorimetre (MC) ile Hızlı Yaşlandırma

HTPB polimeri, Al ve kompozit numunelerden yaklaşık 1 gr. numune tartılarak MC ampullerine konuldu (Resim 3.6).



Resim 3. 6. Numunelerin MC ampulleri içersine yerleştirilmesi

Numuneler 90 °C sıcaklıkta 22 gün boyunca ampuller içersinde;

1. %75 Nem + Azot
2. %75 Nem + Oksijen
3. Oksijen
4. Azot

Ortamlarında MC cihazında yaşlanmaya bırakılarak, ısı akışları izlendi. %75 nemli ortam oluşturmak için ampullerin içine ince tüpler içerisinde doymuş NaCl çözeltileri konuldu (Resim 3.7).



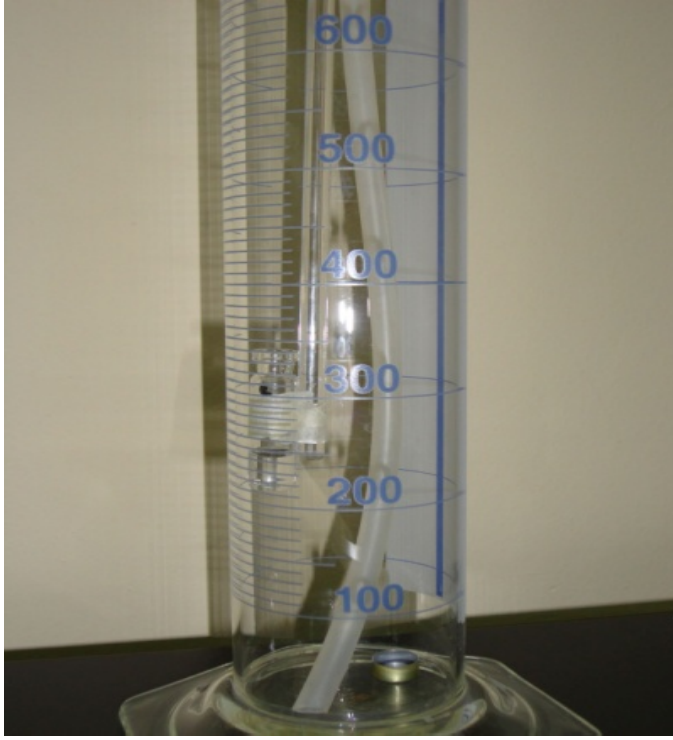
Resim 3.7. MC ampulleri içerisinde ince tüpler içine konulan doymuş NaCl çözeltisi ile %75 nemli ortamın oluşturulması

Bu çalışmada kullanılan TA. Instruments Marka TAM III Model MC Cihazı Resim 3.8’de gösterilmiştir.

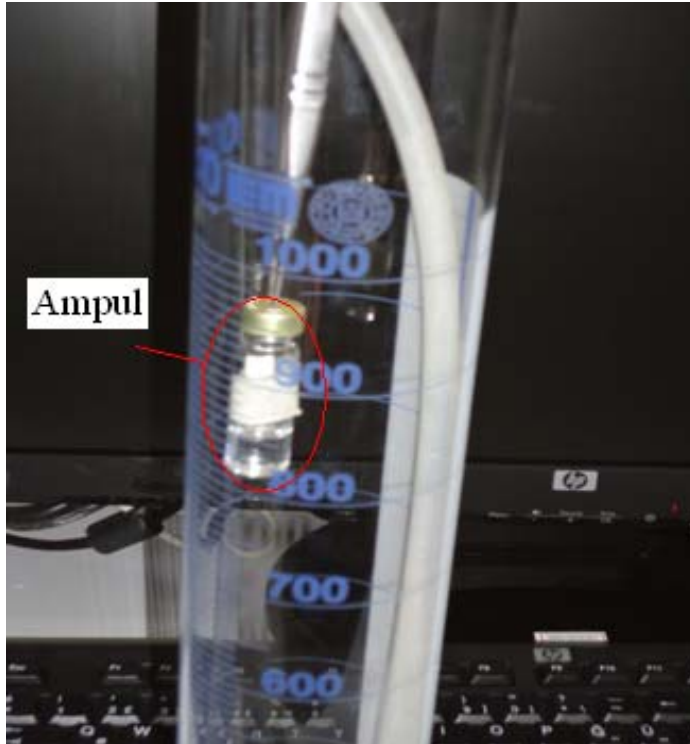


Resim 3.8. TA. Instruments TAM III -MC Cihazı

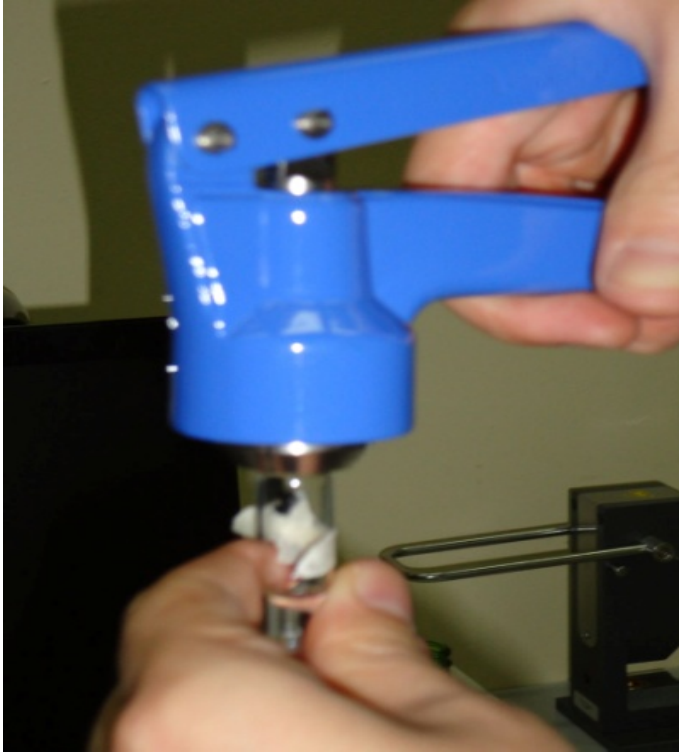
Ampuller içerisinde nem ortamlarına ilave olarak oksijen ve azot ortamlarının oluşturulabilmesi için, uzun bir cam silindir kullanıldı (Resim 3.9). Öncelikle silindirin içi bir süre oksijen veya azot gazları ile süpürülerek doyurulmuş hale getirildi. Sonrasında, ampul uzun bir cam çubuk yardımıyla silindirin içerisinde oluşturulan atmosfer içine daldırıldı ve gaz ile süpürülerek bir süre bekletildi (Resim 3.10). Ampul gaz ortamı içerisindeyken kapağı dikkatli bir biçimde kapatıldı ve sıkıştırıldı (Resim 3.11). Hazırlanan ampuller 90 °C’ye daha önceden şartlandırılmış olan MC cihazına yerleştirildi.



Resim 3.9. Silindir içerisinde azot veya oksijen ortamlarını oluşturma düzeneği



Resim 3.10. Ampulün silindir içine daldırılarak azot veya oksijen ortamlarında doyurulması



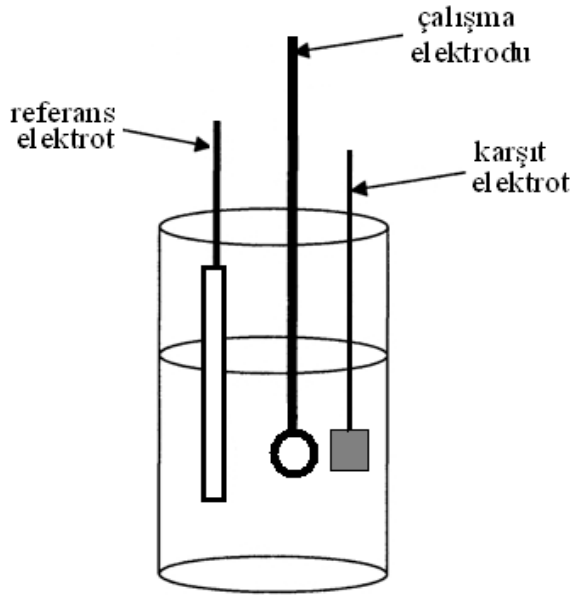
Resim 3.11. Ampulün kapatılarak kapağının sıkıştırılması

3.4. Elektrokimyasal Yöntemler

Etüvde, 90 °C sıcaklıkta nem ve oksijen ortamında yaşlandırılan numuneler, 2., 7., 11. ve 22. günlerde etüvden çıkarılmıştır. Yaşlanmış numuneler ile yaşlanmamış numuneler elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

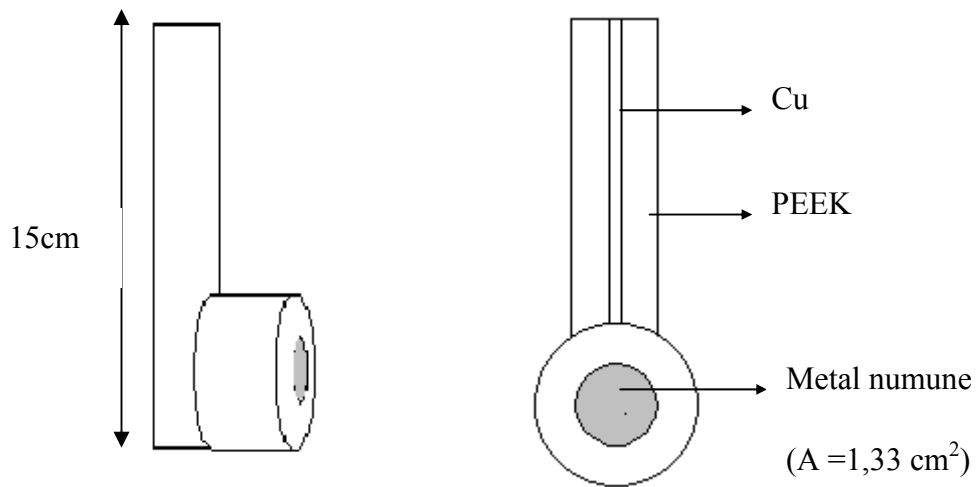
3.4.1. Çalışma ortamı ve deneyin yapılışı

Çalışmalarda korozyon ortamı olarak 0,1M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma sıcaklığı $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ dir. Deneylerde kullanılan hücre pyreks camdan yapılmıştır. Çalışma, referans ve karşı elektrot olmak üzere üç elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot, karşı elektrot olarak 1 cm²'lik yüzey alanına sahip platin levha, çalışma elektrodu olarak Al ve HTPB bazlı kompozit numune kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre ve elektrotlar

Tüm elektrokimyasal deneylerden önce kompozit numune örnek tutucuya uygun boyutlarda kesilip, saf su ile yıkandıktan sonra yerleştirilmiştir. Örnek tutucu Şekil 3.7’de verilen PEEK olarak bilinen poli(aril-ether-ether-keton)’dan yapılmıştır. 15 cm uzunluğunda ve $1,33 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahiptir.



Şekil 3.7. Poli(aril-ether-ether-keton) (PEEK)’dan yapılmış numune tutucu

Hücre içerisinde çalışma elektrodu ile Lugginkapileri arasındaki uzaklık her denemede aynı tutulmuş ve çalışma elektrodu ile karşı elektrot yüzeyleri birbirleri ile tam karşı karşıya gelecek şekilde yerleştirilmiştir.

3.4.2. Potansiyostat

Potansiyostat, çözeltideki IR gerilim düşmesini dengeleyen ve çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkını istenilen değerde sabit tutan bir alettir. Deneylerde Resim 3.12’de gösterilen Volta Lab 80 PGZ 402 bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvonastat sistemi kullanılarak, Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi ile veriler elde edilmiştir.



Resim 3.12. Volta Lab 80 PGZ 402 – Potansiyostat

3.4.3. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

0,1 M HCl çözeltisi içerisinde açık devre potansiyelinin 50 mV üstünden başlayarak 2500 mV ta kadar 5 mV/s tarama hızında $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de polarizasyon eğrileri elde edilmiştir.

3.5. Spektroskopik Yöntemler

Etüvde, 90 °C sıcaklıkta nem ve oksijen ortamında yaşlandırılan numuneler, 2., 7., 11. ve 22. günlerde etüvden çıkarılmıştır. Yaşlandırılmış ve yaşlanmamış numuneler spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

3.5.1. X-Işını kırınım (XRD) cihazı

X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. Bu çalışmada Resim 3.13’de gösterilen Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı kullanılarak numuneler 2θ tarama yöntemi ve sabit bir grazing açısı (GIXD-minimum $0,1^\circ$) ile taranmıştır.



Resim 3.13. Rigaku Ultima-IV XRD Cihaz

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Mikrokalorimetre (MC) ile Yapılan Hızlı Yaşlandırma Çalışmaları

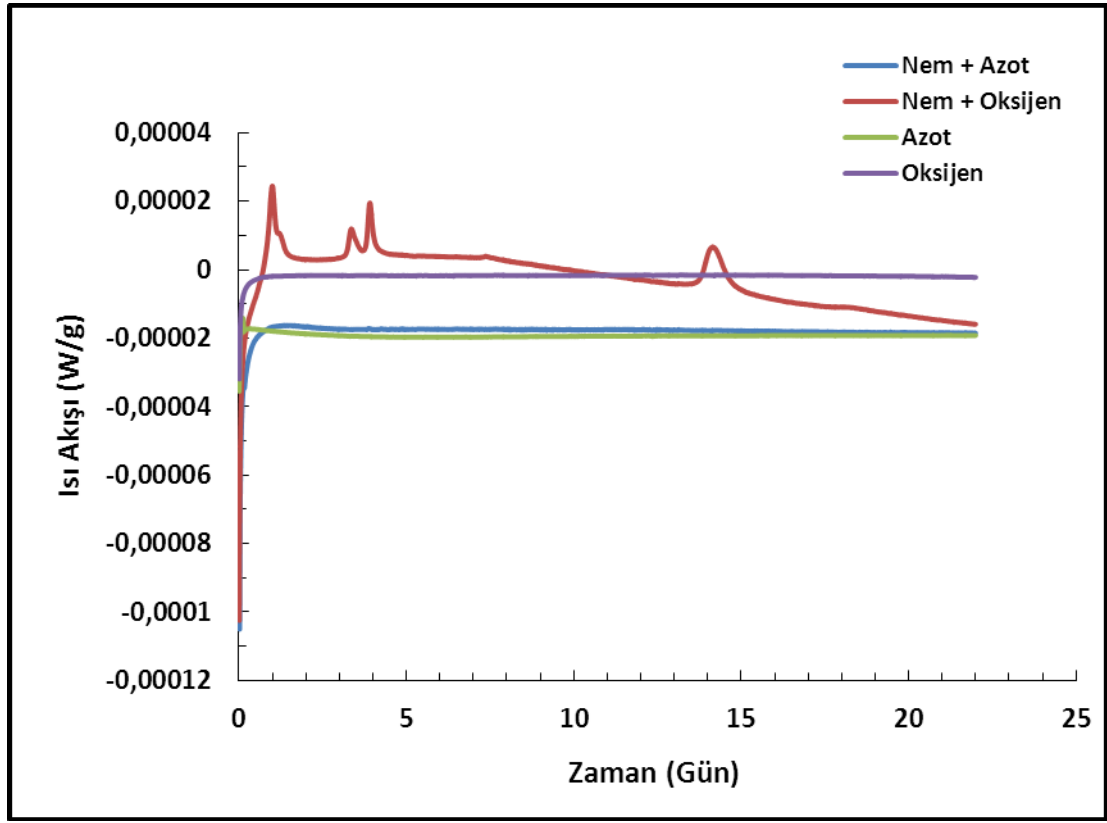
MC cihazı ısı akışı prensibine dayanan ve kalorimetrik metotların kullanıldığı bir cihazdır. MC cihazı ile, kompozisyon içerisinde oluşan tüm reaksiyonların toplamına ait entalpi değişimleri istenilen sıcaklık değerlerinde zamana bağlı olarak ölçülebilmektedir.

HTPB, Al ve numuneler 90⁰C sıcaklıkta, 22 gün boyunca, MC ampülleri içerisinde ve TA. Instruments TAM III Model Mikrokalorimetre Cihazı kullanılarak aşağıda verilen ortamlarda yaşlandırıldı.

1. %75 Nem + Oksijen
2. %75 Nem + Azot
3. Oksijen
4. Azot

4.1.1. HTPB polimerinin yaşlandırılması ile elde edilen eğriler

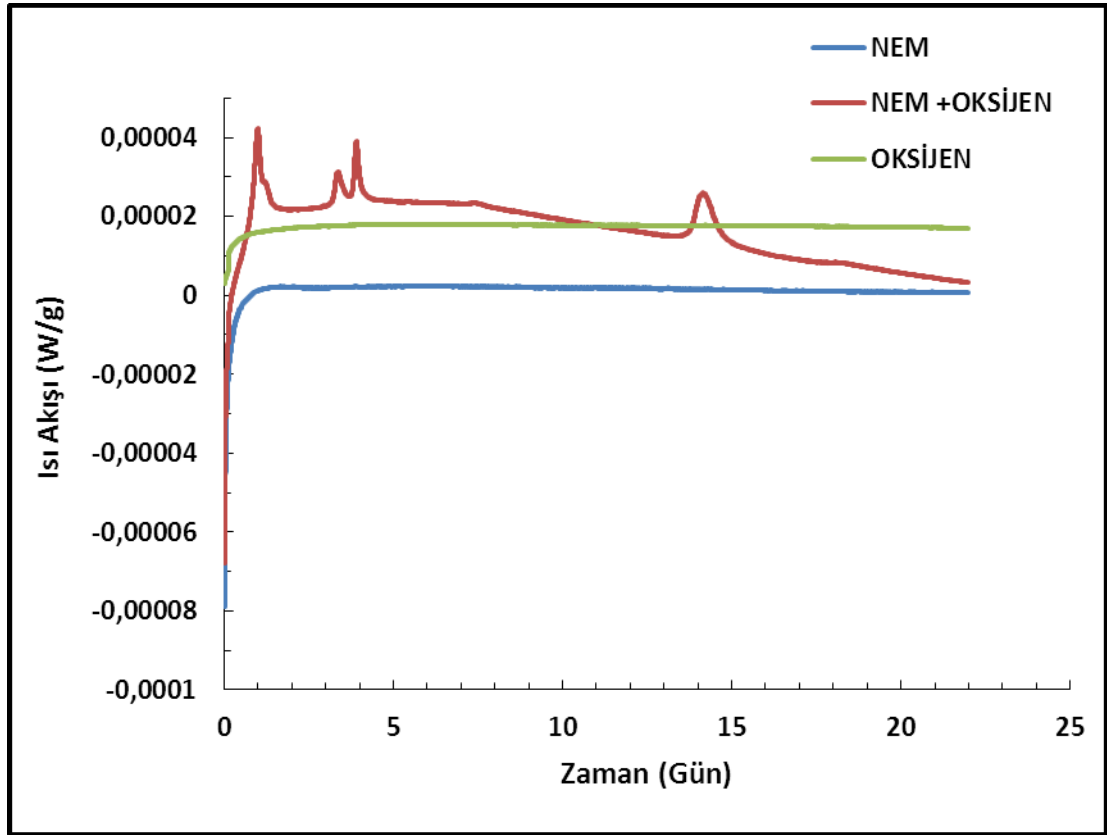
% 0,2 Antioksidan içeren HTPB polimeri için farklı ortamlarda MC'den elde edilen zaman-ısı akış eğrileri Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1. HTPB polimerinden, 90 °C'de farklı ortamlarda elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri

Nem ve oksijenin birlikte bulunduğu ortamlarda ısı akışındaki değişiminin, diğer ortamlara göre daha fazla olduğu şekilde açıkça görülmektedir. Tek başına nem ve oksijen bulunan ortamlarda bu geçiş mevcut değildir. Buna göre, nem ve oksijenin birlikte etkisi diğer çevre koşullarına göre daha fazladır. Nem ve oksijen ortamında ısı akışı yaşlanma boyunca azalan ve artan eğilimler göstermiştir. Nem ya da oksijen ortamlarında ise, ısı akışları sabit bir değere ulaştıktan sonra yaşlanma boyunca aynı sabit değerde kalmışlardır.

Azot ortamında yaşlanma nem ve oksijenin etkisi olmadan numunedeki bileşenlerin birbirleriyle etkileşimlerinden kaynaklanan ısı geçişlerini vermektedir. Azot ortamında yaşlanma referans olarak alınarak, nem ve oksijenin yaşlanma üzerindeki etkisi belirlenmiş ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

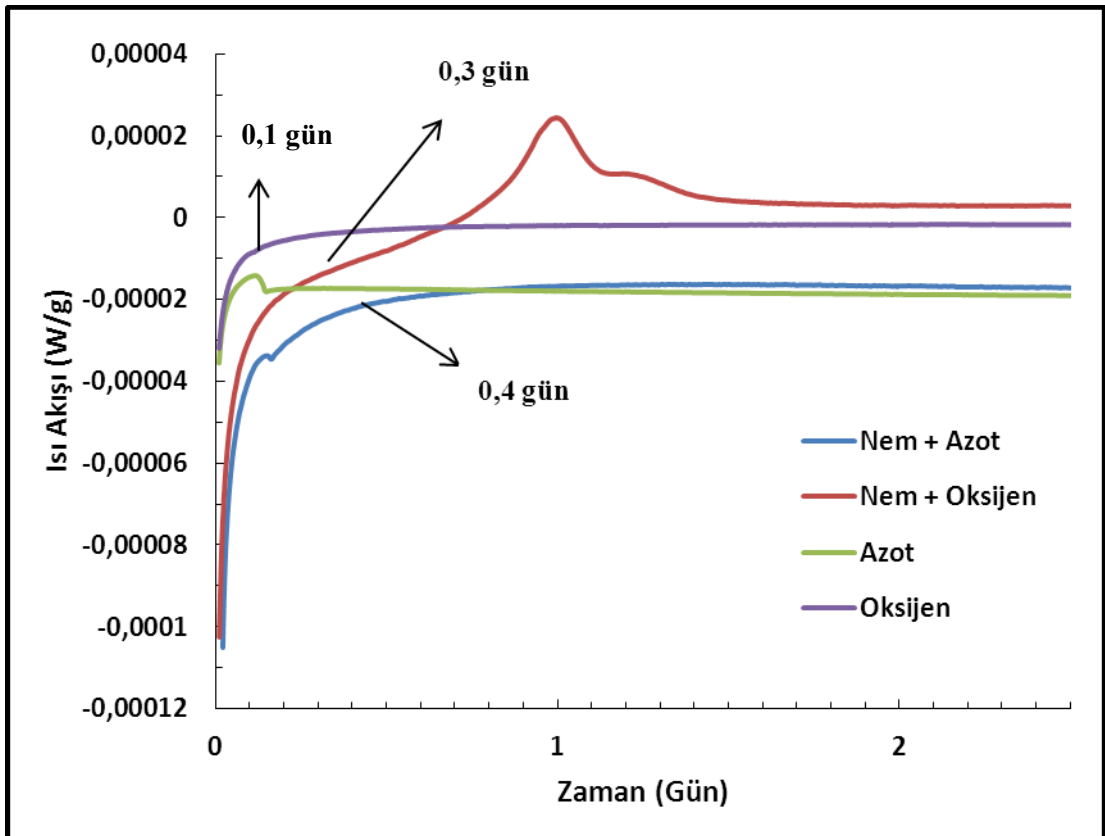


Şekil 4.2. Azot ortamının referans olarak alınmasıyla polimerin 90 °C'de nem ve oksijen ortamındaki ısı akışı eğrileri

Şekil 4.2'de nemin yaşlanma üzerindeki etkisinin oksijene göre daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Ancak, hem nem hem de oksijen ısı akışında farklı geçişler gösterdiğinden bu ortamlar ayrı ayrı incelenerek değerlendirilecektir.

Şekil 4.3'de Şekil 4.1'deki ortamların ilk iki gün içindeki ısı akışı değişimleri verilerek antioksidanın zamana bağlı olarak harcanması incelenmiştir. Farklı ortamlarda elde edilen ısı akışı eğrilerinin eğimindeki keskin değişimler antioksidanın harcanmasını göstermektedir [40]. Buna göre antioksidanın, yaklaşık olarak Nem+ Oksijen ortamında 0,3 günde, Nem+Azot ortamında 0,4 günde, ve oksijen ortamında ise 0,1 günde harcandığı Şekil 4.3'de görülmektedir. Antioksidan Şekil 2.10'da gösterilen mekanizmaya göre harcanmıştır. Ortamda nem bulunduğunda oksijen atmosferinde antioksidanın harcanmasının yavaşladığı gözlenmiştir. Polimerin yüzeyinde su filmi olduğundan polimerin oksidasyonu daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Antioksidanın harcanmasından sonra nem ve

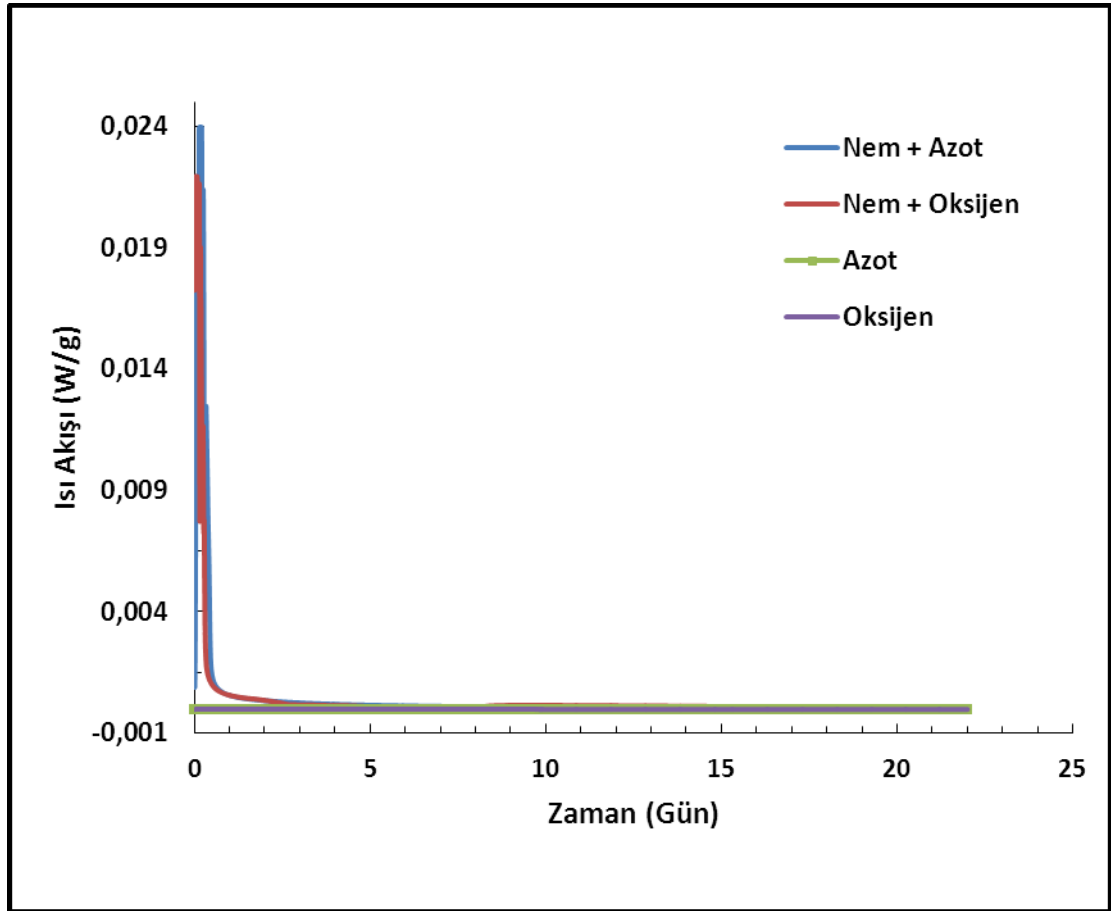
oksijen ortamlarında dikkate değer bir ısı akışı artışı gözlenmezken, Nem+Oksijen ortamında antioksidanın harcanmasıyla ısı akışında artışlar ve azalmalar görülmektedir.



Şekil 4.3. Polimerdeki antioksidanın 90 °C'de ve farklı ortamlarda harcanmasından elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri

4.1.2. Alüminyumun yaşlandırılması ile elde edilen eğriler

Alüminyum, %75 Nem + Oksijen, %75 Nem + Azot, Oksijen ve Azot ortamlarında 90 °C' de MC ampulleri içinde 22 gün boyunca yaşlandırılmıştır ve zamana bağlı ısı akış eğrileri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.4'de elde edilen zaman-ısı akış eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.4. Alüminyumdan 90 °C’ de farklı ortamlarda elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri

Isı akış eğrileri Nem +Azot ve Nem + Oksijen ortamlarında yaşlanmanın ilk anından itibaren çok hızlı bir şekilde artışa geçmiştir. Alüminyum %75 nemli ortamda çok kısa bir zaman aralığında büyük ısı akışı geçişi göstermektedir. Oksijen ortamında ise ısı akışında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Alüminyumun oksijen ve su ile girmiş olduğu reaksiyonlar ve reaksiyon ısıları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

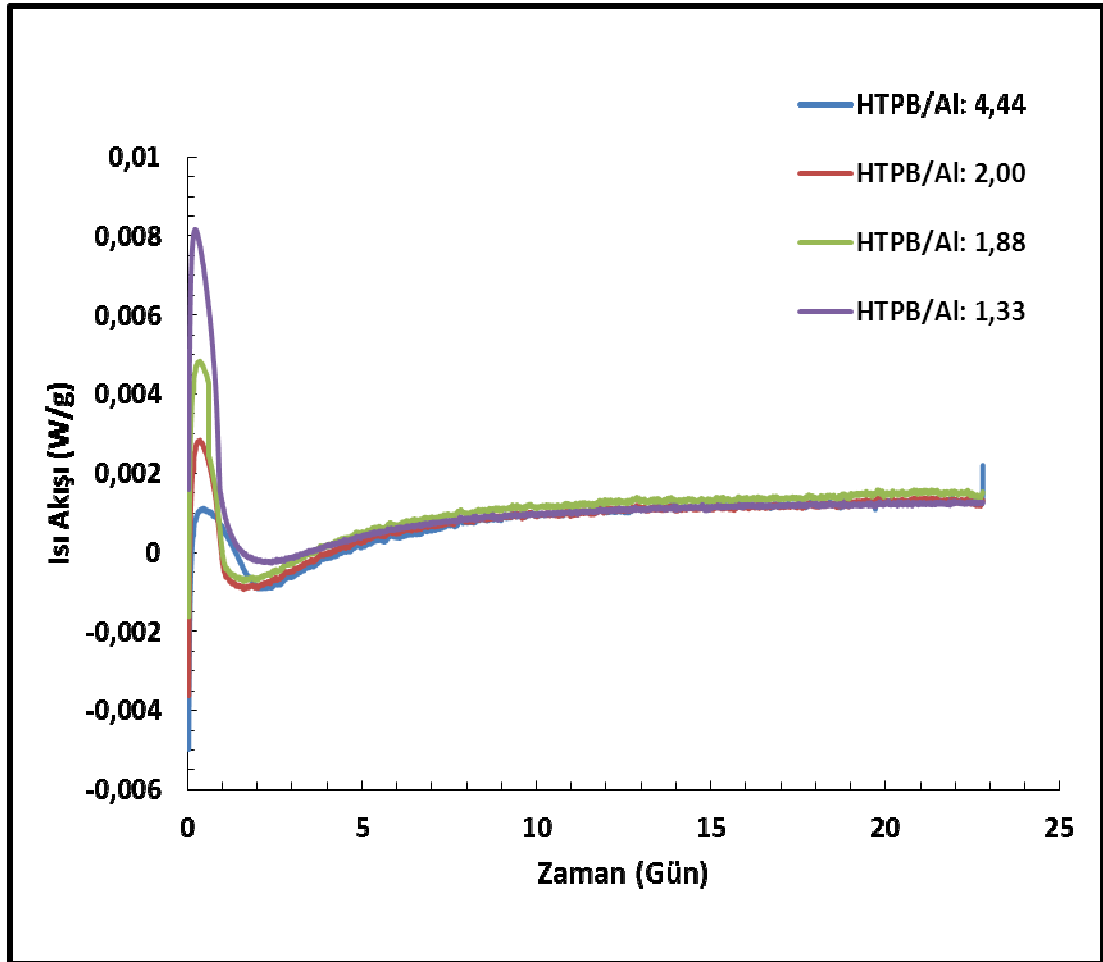
Çizelge 4.1. Alüminyumun reaksiyon termodinamiği ve reaksiyon ısıları

Reaksiyon	ΔH reaksiyon (kj /mol)
$4 \text{ Al (k)} + 3 \text{ O}_2 \leftrightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{k})$	-834,9
$\text{Al} + 6 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{ Al (OH)}_3 + 3 \text{ H}_2$	-419,51
$2 \text{ Al} + 4 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{ AlO (OH)} + 3 \text{ H}_2$	-424,34
$2 \text{ Al} + 3 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2$	-811,51
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{ Al (OH)}_3$	-13,35

4.1.3. Kompozit numunelerin yaşlandırılması ile elde edilen eğriler

HTPB/Al'un kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numuneler, %75 Nem + Oksijen, %75 Nem + Azot, Oksijen ve Azot ortamlarında 90 °C' de MC ampulleri içinde 22 gün boyunca yaşlandırılmıştır.

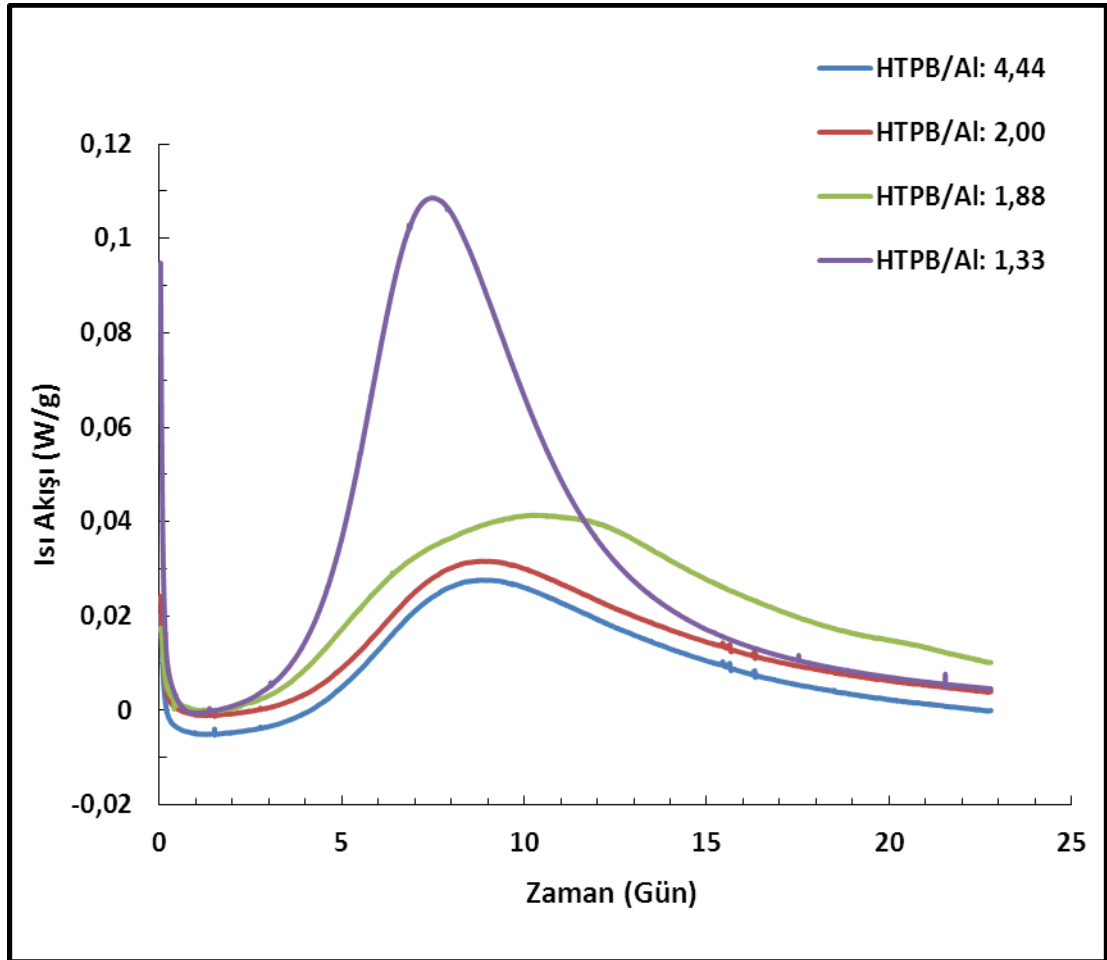
Çevresel etkiler olmaksızın numunedeki bileşenlerin birbirleriyle etkileşimlerinden kaynaklanan ısı geçişleri azot ortamında belirlenerek Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden azot ortamında 90 °C’de elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri

Azot ortamında yaşlanmanın başında ısı akışları alüminyumun kompozisyonundaki miktarı ile doğru orantılı olarak artmış ve bir müddet sonra azalarak, yaşlanmanın sonuna kadar sabit olarak devam etmiştir. Kompozit numunede bulunan 4,5–9 µm. tanecik büyüklüğüne sahip alüminyum parçacıkları reaksiyonları ani olarak katalizlediğinden başlangıçta ısı akışı ani bir şekilde artmıştır.

Şekil 4.6’da %75 nemli ortamda HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden 90 °C’de elde edilen ısı akış grafikleri görülmektedir.

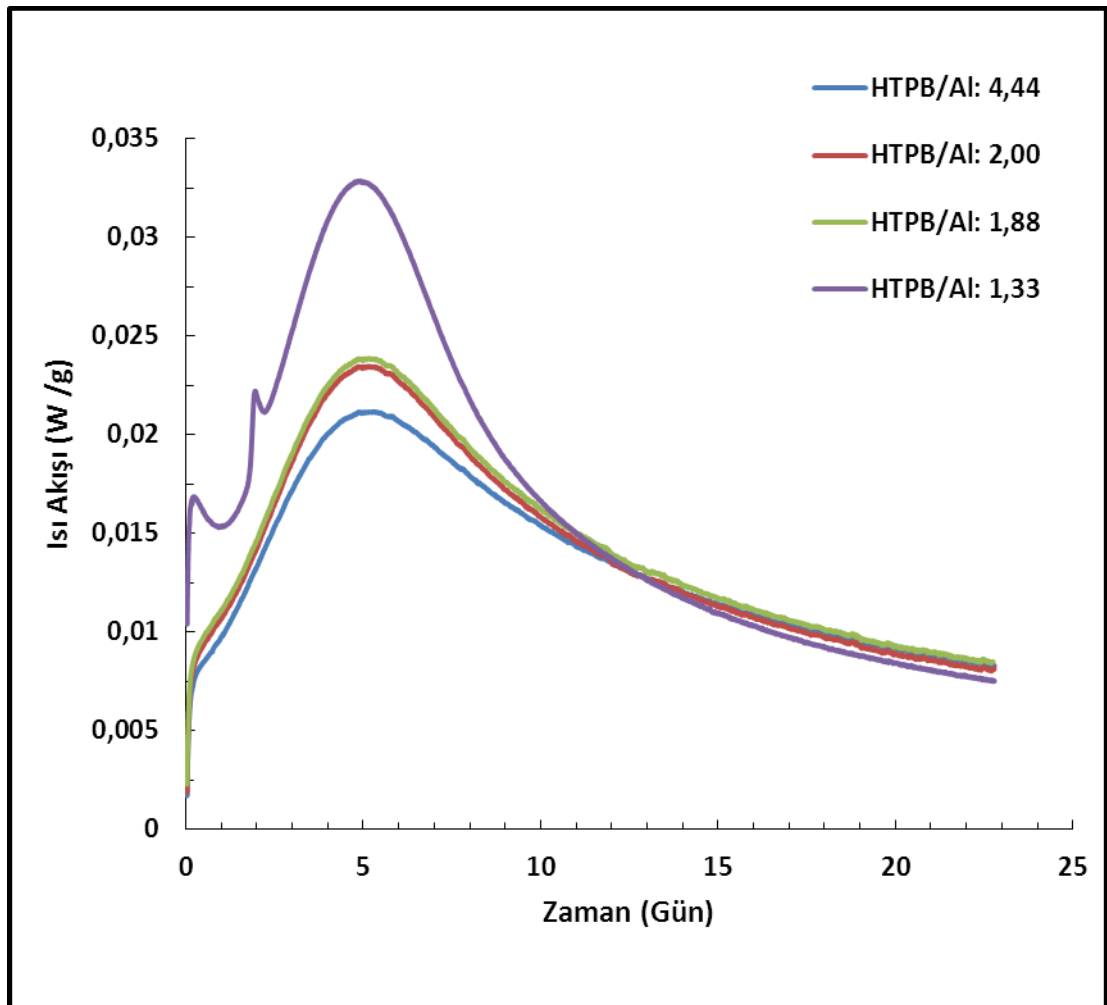


Şekil 4.6. HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden, %75 nemli ortamda ve 90 °C’de elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri

%75 nem içeren ortamda tüm numunelerde ısı akışı yaşanmanın ilk anından itibaren yükselmeye başlamıştır. Bu durum kompozit yapısı içerisinde bulunan 4,5–9 µm. tanecik büyüklüğüne sahip alüminyum parçacıklarının reaksiyonları katalizlemesi ile açıklanabilir. Daha sonra azalan ısı akışları gözlenmiştir. Isı akışlarının 2. günden sonra tekrar artmaya başladığı ve 7 ile 11. günler arasında maksimum değerlere ulaştığı ve bir müddet sonra düştüğü gözlenmiştir. Daha önce Şekil 4.3’de %75 nemli ortamda antioksidanın 0,4 günde harcandığı ve bu süreden sonra polimerin bu ortamda reaksiyon vermediği ısı geçişlerinin sabit bir eğilim izlemesinden anlaşılmıştı. Bu nedenle kompozitte, antioksidanın harcanmasından sonra gerçekleşen ısı akışı geçişlerinin polimerden kaynaklanmadığı düşünülmektedir.

2. günden sonra meydana gelen ısı geçişleri alüminyumun kompozitteki kütlece yüzdesi ile doğru orantılıdır. Buna göre, Alüminyum yüzdesinin en yüksek olduğu numunede (HTPB/Al:1,33) ısı akışı geçişi en yüksekken, en düşük olduğu numunede (HTPB/Al: 4,44) en az ısı akışı geçişi görülmektedir.

Şekil 4.7’de HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden 90 °C’de ve oksijen ortamında, 22 gün boyunca elde edilen ısı akış eğrileri görülmektedir.

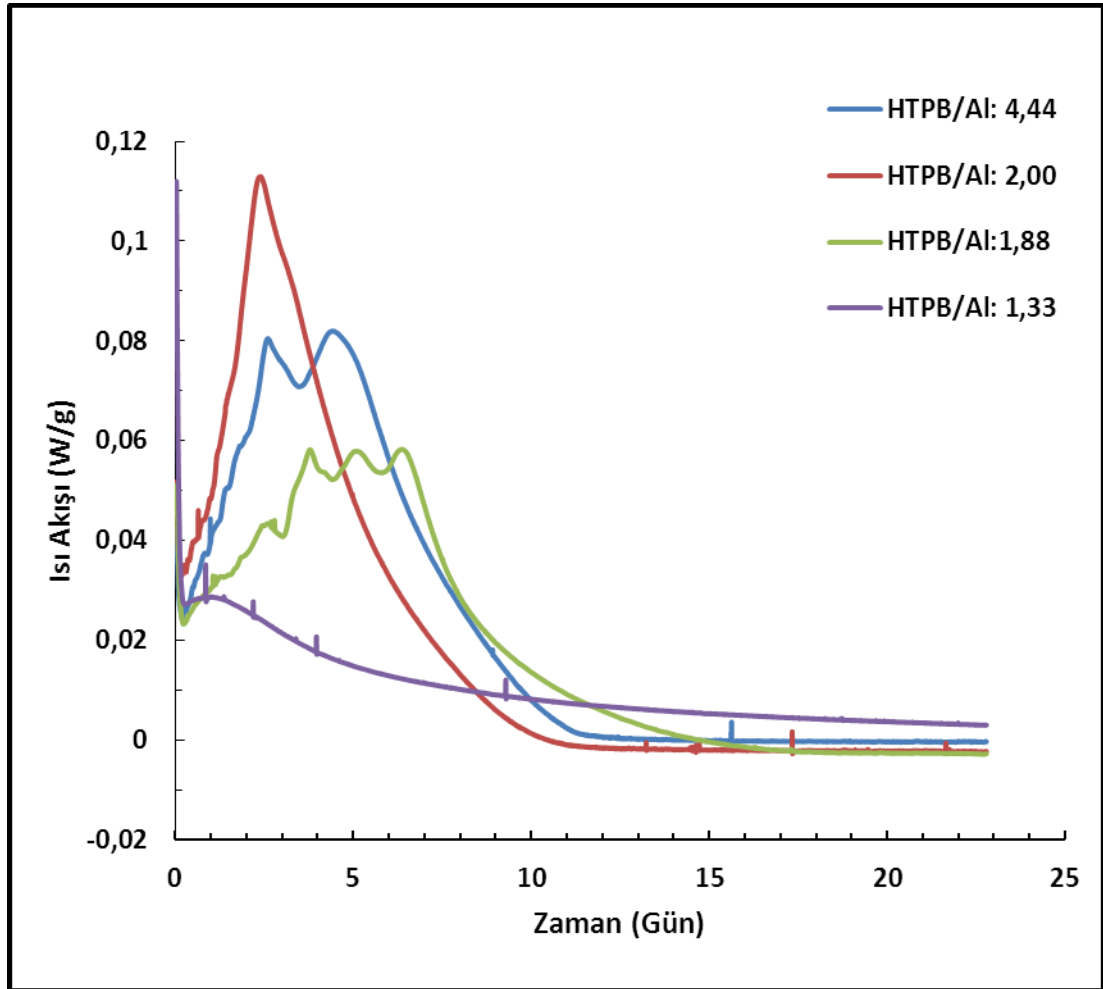


Şekil 4.7. HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden, oksijenli ortamda ve 90 °C’de elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri

Oksijen atmosferinde tüm numunelerde yaşlanmanın ilk anından itibaren ısı akışı artmaya başlamıştır. 5.günde ısı akışları en yüksek düzeye ulaşmış ve bir süre sonra azalmıştır. Şekil 4.3’de antioksidan oksijen ortamında 0,1 günde harcanmıştı ve bu süreden sonra polimerin bu ortamda reaksiyon vermediği ısı geçişlerinin sabit bir eğilim izlemesinden anlaşılmıştı. Bu nedenle kompozitte oksijen ortamında, antioksidanın harcanmasından sonra gerçekleşen ısı akışı geçişlerinin polimerden kaynaklanmadığı düşünülmektedir. Oksijen ortamında yine zamanla artan ısı geçişlerinin alüminyumun numunedeki kütlece yüzdesi ile doğru orantılı olduğu görülmektedir.

Nem ve oksijenin tek başlarına bulunduğu ortamlarda polimerin reaksiyon vermediği Şekil 4.2’de görülmektedir. Bu ortamlarda kompozitteki alüminyumun kütlece yüzdesindeki artışa bağlı olarak, kompozitin reaktifliği de düzenli olarak artmaktadır. Buna göre nem ya da oksijen ortamında kompozit numunede meydana gelen ısı akışı artışları alüminyuma bağlıdır.

Şekil 4.8’de HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden 90 °C’de, %75 nem ve oksijen ortamında, 22 gün boyunca elde edilen ısı akış eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.8. HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden %75 Nem + Oksijen ortamında 90 °C’de elde edilen zamana bağlı ısı akış eğrileri

Yaşlanmanın ilk anından itibaren tüm numuneler için yüksek ısı akışları meydana gelmektedir. Yine nem ve oksijen ortamında da nemden dolayı alüminyum parçacıkları reaksiyonları katalizlediğinden ısı akışları maksimum değerlere ulaşmaktadır. Daha sonra azalan ısı akışları gözlenmiştir. Isı akışı belli bir süre sonra tekrar artmaya başlamıştır. Bu artıştan sonra elde edilen piklerin şekilleri birbirinden tamamen farklıdır. Daha önce, %75 Nem +Oksijen ortamında antioksidan 0,3 günde harcanmıştı ve bu süreden sonra polimerde farklı ısı akışı geçişleri gözlenmişti. Bu nedenle, polimerin nem ve oksijen ortamında Şekil 2.18’deki mekanizmaya göre MC’de ısı geçişleri gösterdiği düşünülmektedir. Bu ortamda hem polimer hem de

alüminyum reaksiyon vermektedir. Bu sebeple, MC'de ısı geçişleri artışlarının sebebi tüm bu reaksiyonların toplamı olabilir.

HTPB/Al kütlece yüzde oranları 4,44 ile 1,33 arasında değişen kompozit numunelerden 90 °C'de %75 Nem + Oksijen, %75 Nem ve Oksijen ortamlarında, 22 gün boyunca elde edilen ısı akışı değişimlerinden hesaplanan entalpi değerleri Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Nem ve oksijen atmosferlerinde numunelerden elde edilen toplam entalpiler

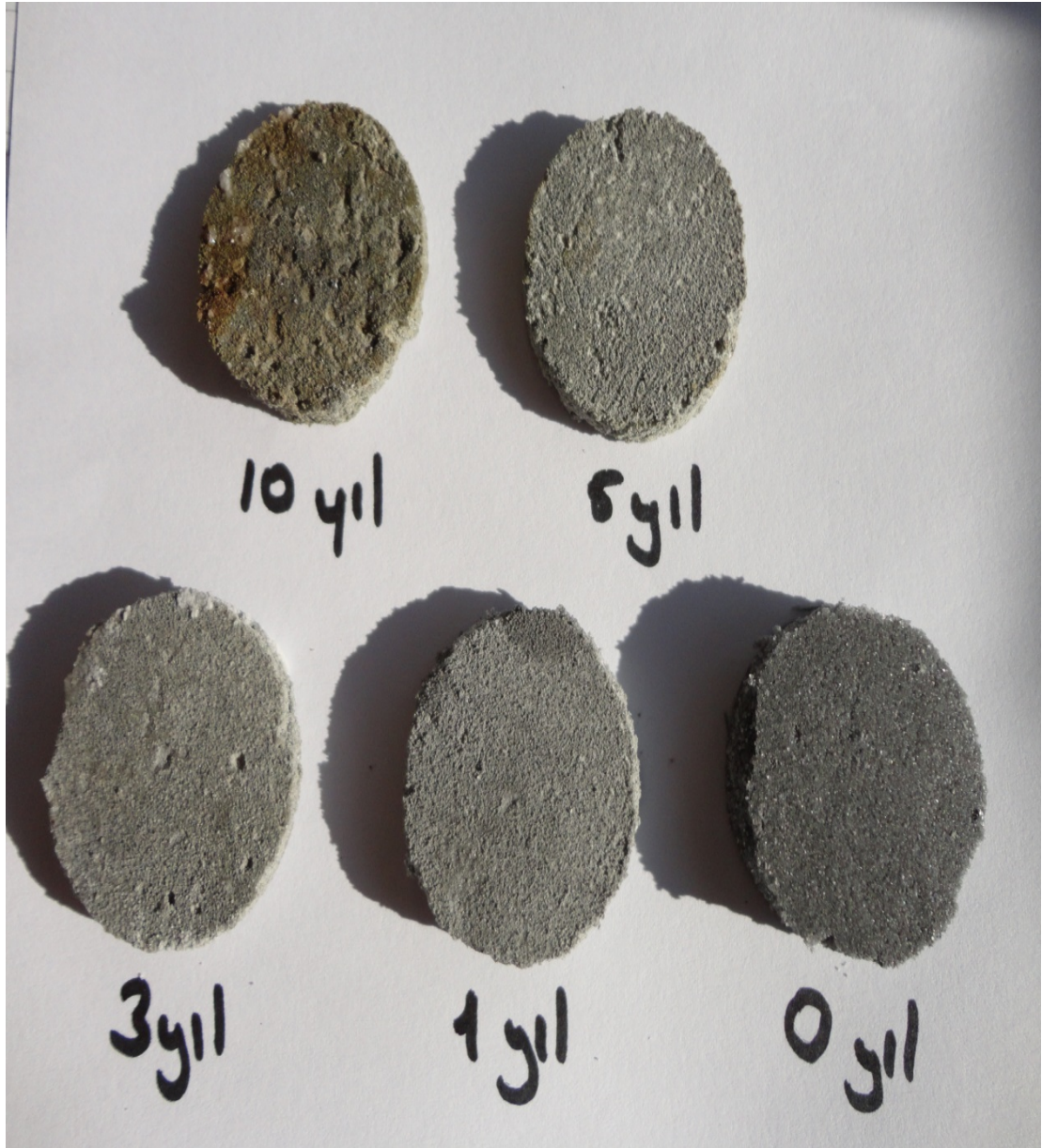
	$\Sigma\Delta H$ (j/g) HTPB / Al: 4,44	$\Sigma\Delta H$ (j/g) HTPB / Al: 2,00	$\Sigma\Delta H$ (j/g) HTPB / Al: 1,88	$\Sigma\Delta H$ (j/g) HTPB / Al: 1,33
Nem+ Oksijen	41,17	38,77	44,38	20,98
Nem	25,60	28,03	35,90	61,97
Oksijen	22,50	25,79	26,41	32,99

Çizelge 4.2 incelendiğinde, HTPB/Al: 1,33 oranı dışındaki numunelerde, genel olarak entalpilerin alüminyumun kütlece yüzde miktarının artmasıyla birlikte doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Ayrıca toplam entalpi, ortam şartlarına bağlı olarak yine HTPB/Al: 1,33 oranı dışındaki numunelerde nem+ oksijen > nem > oksijen şeklinde değişmektedir.

4.2. Yüzey Karakterizasyon Çalışmaları

Etüvde 90 °C sıcaklıkta %75 nem ve oksijen ortamında yaşlandırılan numuneler, 2., 7., 11. ve 22. günlerde etüvden çıkarılmıştır. Numunelerin etüvden çıkarıldıktan sonra çekilen fotoğrafları Resim 4.1'de görülmektedir. Yaşlanmaya tabi tutulmamış numuneler ve hızlı yaşlandırma işlemine göre 1, 3, 5 ve 10 yıl yaşlandırılmış olan

numunelerden kütlece yüzde oranı HTPB/Al: 4,44 olan numuneler XRD ile analiz edilmiştir. Bu alışmada Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı kullanılarak numuneler 2 Θ tarama yöntemi ve sabit bir grazing açısı (GIXD-minimum 0,1 $^\circ$) ile taranmıştır.



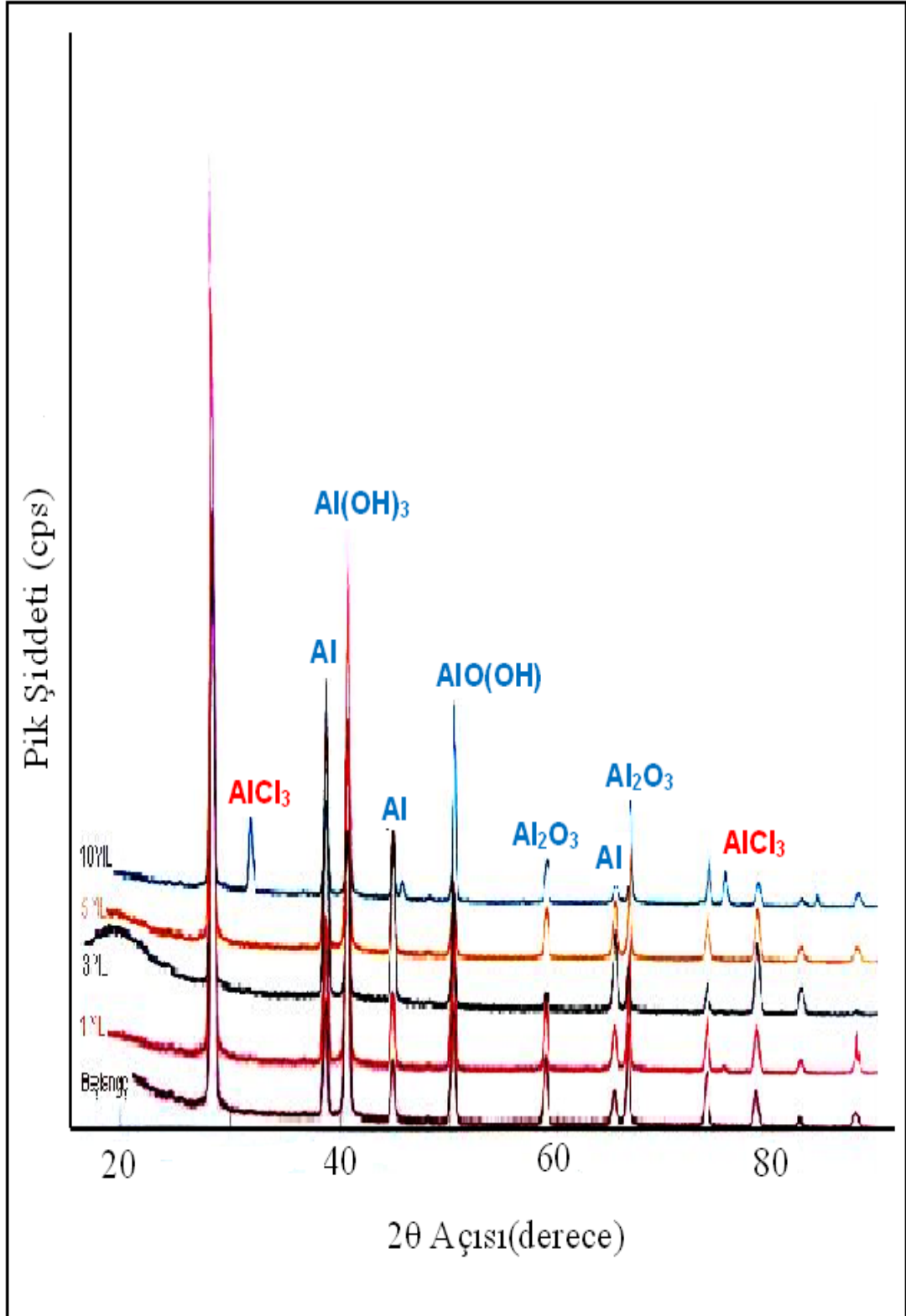
Resim 4.1. Numunelerin etüvden çıkarıldıktan sonra çekilen fotoğrafları

Yapılan çalışmalar alüminyum amorf Al_2O_3 filmi bulunan saf alüminyumun $450^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda havada veya oksijenli ortamda ısıtılma işlemi tabi tutulduğunda, amorf oksit tabakasının kalınlaştığı, buna karşın belli bir süre sonra, γ - Al_2O_3 çekirdeğinin kristallerinin oksit-metal arayüzeyinde gelişmeye başladığı belirlenmiştir (35–39). Bu sıcaklığın altındaki değerlerde daha çok amorf Al_2O_3 filminin gelişimi baskındır.

Basit parabolik hız kanunlarına göre uzun sürede gelişen amorf Al_2O_3 tabakası oluşumu alüminyum iyonlarının oksit hava ara yüzeyine doğru difüzyonu ile geliştiği önerilmiştir [41]. Oksijen göçünün amorf filmde bulunan kafes şeklindeki boşluklar yardımıyla olduğu bildirilmiştir. Bu boşluklar hacim genişlemesi sebebi ile amorf filmde lokal gerginliklere sebep olur.

Mikro ve nano yapıdaki alüminyum partiküllerinin üzerinde doğal olarak bulunan ince oksit tabakasının nemli ortamda hızlı bir şekilde bozulduğu kaynaklarda belirtilmiştir. Yaşlanma esnasında ortamdaki nem, gözenekli oksit yapısı içine difüzlenererek, aktif alüminyum (Al) ile bayerit'e $Al(OH)_3$ ve boehmit'e $AlO(OH)$ dönüşmektedir. Ayrıca nem, alüminyum oksit ile de reaksiyona girerek de aynı yapıları oluşturabilmektedir [26].

Yaşlanmaya tabi tutulmamış ve etüvde $90^\circ C$ sıcaklıkta %75 nem ve oksijen ortamında 1, 3, 5 ve 10 yıl hızlı yaşlandırılmış olan numunelerden kütlece yüzde oranı HTPB/Al: 4,44 olan numuneler için Şekil 4.9'da XRD analizlerinden elde edilen veriler ve Çizelge 4.3'de XRD analizlerinden elde edilen yüzey yapıları ve 2θ dereceleri verilmiştir.



Şekil 4.9. Yaşlanmamış ve 1, 3, 5 ve 10 yıl hızlı yaşlandırılmış numunelerin XRD analizi verileri

Çizelge 4.3. XRD analizlerinden elde edilen yüzey yapıları ve 2θ dereceleri

	Al	Al(OH) ₃	Al	AlO(OH)	Al ₂ O ₃	Al	Al ₂ O ₃
Zaman (Yıl)	(38,5)	(40,5)	(44,8)	(50,2)	(58,6)	(65,2)	(66,5)
Başlangıç	1478	5778	868	1472	540	371	1308
1	1548	1378	763	1403	800	496	1779
3	3314	1753	1834	1976	179	915	227
5	2422	3441	1372	805	579	671	1326
10	874	3047	430	2211	472	239	1237

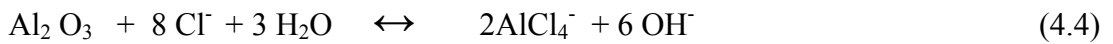
Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi başlangıçta yüzeyde Al₂O₃, Al(OH)₃ ve AlOOH yapılarından oluşan ince bir film tabakası vardır. 1 yıl yaşlandırmanın ardından, Al(OH)₃ pik şiddeti (2θ = 40,5) 5778’den 1378’e azalırken Al₂O₃’ in pik şiddeti (2θ = 58,6) 540’dan 800’e Eş. 4.1’e göre artmaktadır.



3 yıl yaşlandırmanın ardından, Al(OH)₃ ve AlOOH pik şiddetlerinde (2θ = 40,5 ve 2θ = 50,2) belirgin bir artma gözlenirken, Al₂O₃ (2θ = 58,6 2θ = 66,5) pik şiddetleri Eş. 4.2 ve Eş. 4.3’e göre azalmıştır. Ancak metalik alüminyuma ait tüm pik şiddetleri 1. yıldan 3. yıla geçerken (2θ = 38,5 2θ = 44,8 2θ = 65,2) artmaktadır.

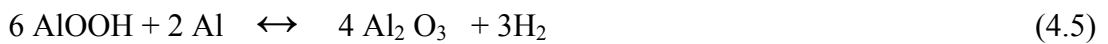
Alüminyum korozyonunda koşullar kendiliğinden oluştuğundan (ortamda nem ve Cl⁻ varlığında) korozyon otokatalitik olarak gerçekleşir. Herhangi bir nedenle bir noktada metalin çözünme hızı büyükse Cl⁻ gibi aktif iyonlar bu noktaya hücum ederler. Aktif iyonlar metalin çözünmesini arttırdığından bu değişme bu noktada daha hızlı bir çözünme koşulu oluşturur. Metal çözünürken, metal yüzeyinde oksijen indirgenir. Elektriksel nötralliği sağlamak üzere negatif yüklü iyonlar özellikle Cl⁻

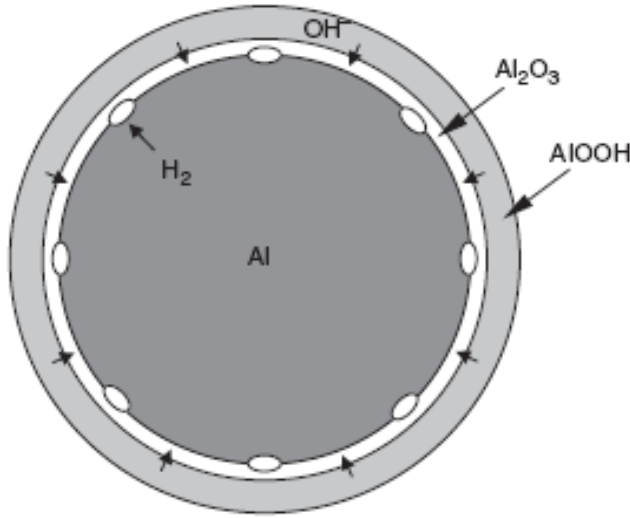
ortama difüzlenir. Çözünebilen klorürlü alüminyum bileşikleri oluşur. Ortamın pH' ı Eş. 4.4'e göre artar. Sonuçta oksit tabakası çözünmekte ve yüzey açıldığı için metalik alüminyum pikinde artış görülmektedir. Aşağıda yüzeyde oluşan reaksiyonlar verilmektedir.



3.yılda tekrar yüzeyde Al(OH)_3 ve AlOOH yapılarının oluşmaya başladığı pik şiddetlerindeki artıştan ($2\theta = 40,5$ ve $2\theta = 50,2$) anlaşılmaktadır.

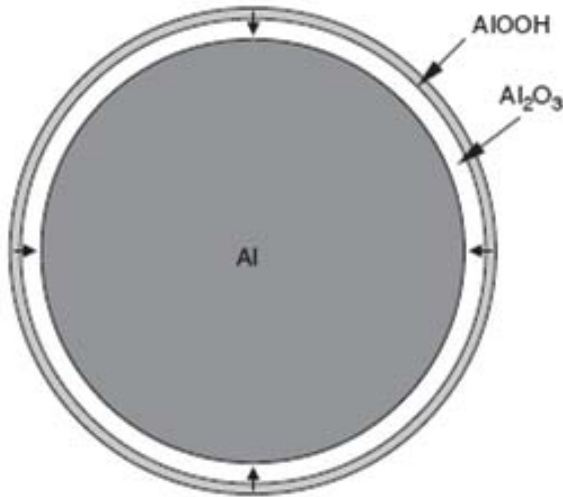
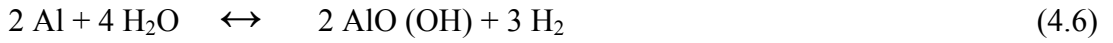
5. yılda nemin ve ısıнын etkisiyle Al_2O_3 oluşumunun arttığı görülmektedir ($2\theta = 58,6$ ve $2\theta = 66,5$). Daha öncede belirtildiği gibi, alüminyum üzerinde bulunan ince oksit tabakası gibsite Al(OH)_3 , boehmite AlO(OH) , gama alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ya da alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) formunda olabilir. Gama alumina diğer bileşenlere göre mekanik olarak daha zayıf olduğu için su ile birlikte boehmite AlO(OH) oluşturur. Boehmite tabakası altındaki alüminyum ile reaksiyona girerek bu arayüzeyde hidrojen gazı çıkışına sebep olur (Eş. 4.5). Böylece alüminyum yüzeyi açılarak aktif hale gelir [30]. 5. Yılda Alüminyumun yüzeyinin açılarak aktif hale geçmesi Şekil 4.10'da gösterilmiştir.





Şekil 4.10. Alüminyumun yüzeyinin açılarak aktif hale gelmesi

10. Yılda Alüminyum pik şiddeti ($2\theta = 38,5$ $2\theta = 44,8$ $2\theta = 65,2$) belirgin şekilde düşerken $AlO(OH)$ 'in pik şiddeti ($2\theta = 50,2$) Eş. 4.6'ya göre artmaktadır. 10. yılda alüminyum yüzeyinde oksit oluşumu Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Alüminyum yüzeyinde alüminyum oksit oluşumu

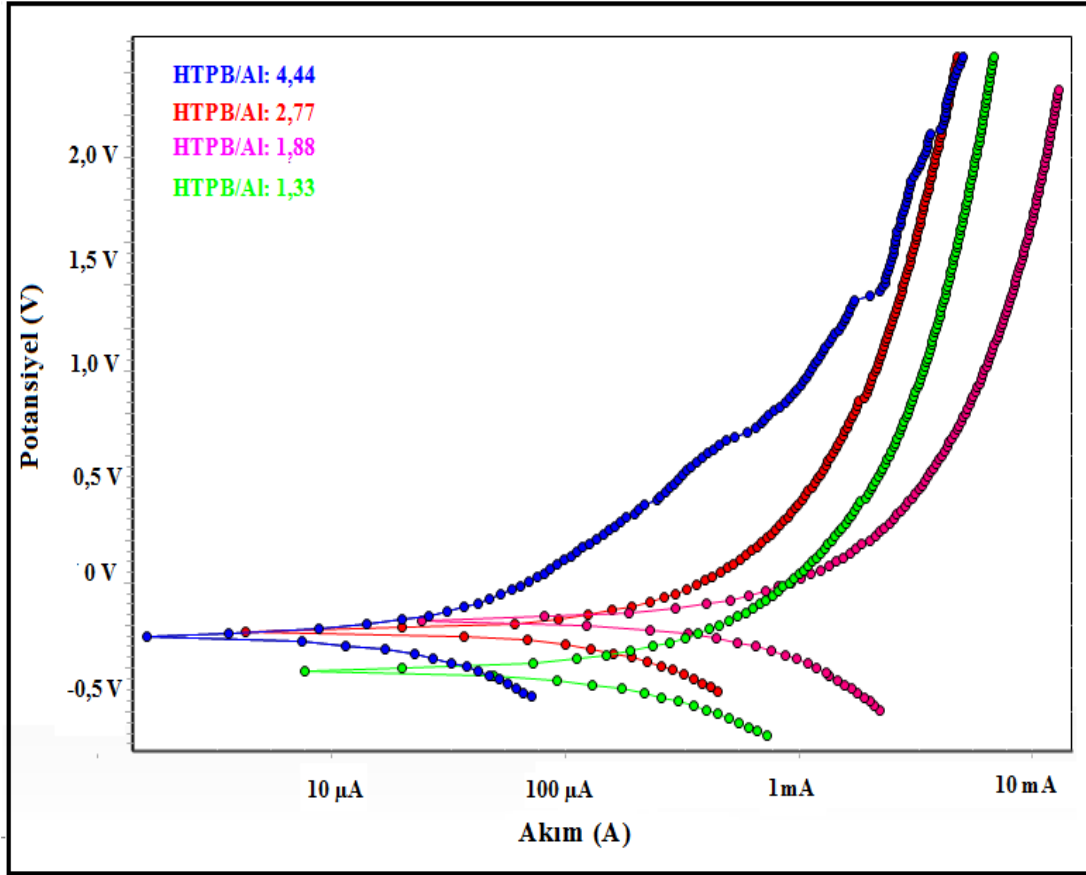
4.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

Etüvde 90 °C sıcaklıkta %75 nem ve oksijen ortamında yaşlandırılan numuneler, 2., 7., 11. ve 22. günlerde etüvden çıkarılmıştır. Yaşlanmaya tabi tutulmamış numuneler ve hızlı yaşlandırma işlemine göre 1, 3, 5 ve 10 yıl yaşlandırılmış olan numuneler Volta Lab 80 PGZ 402 potansiyostat cihazında Tafel Ekstrapolasyon yöntemiyle incelenmiştir. HTPB/Al oranı 4,44 ile 1,33 arasında değişen numunelerden 0,1 M HCl çözeltisinde $25 \pm 0,1$ °C’de sıcaklıkta ve 5 mV/s tarama hızında akım–potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

4.3.1. Tafel Ekstrapolasyon yöntemiyle elde edilen eğriler

Şekil 4.12, 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17’de sırasıyla başlangıç, 1, 3, 5 ve 10 yıl yaşlandırılmış olan HTPB/Al oranı 4,44 ile 1,33 arasında değişen numunelerin 0,1 M HCl çözeltisinde $25 \pm 0,1$ °C’de sıcaklıkta elde edilen akım–potansiyel eğrileri görülmektedir. Akım–potansiyel eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyelleri (E_{kor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_k), korozyon akım yoğunlukları (i_{kor}) Çizelge 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.

Başlangıçta yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış numunenin akım-potansiyel eğrisi incelendiğinde en yüksek Al oranına sahip (HTPB/Al:1,33) numunenin korozyon potansiyelinin (E_{kor}) daha negatif bir değer aldığı görülmektedir. Bu numunede diğer numunelerden farklı olarak yüzey yapısının daha gözenekli olduğu gözlenmiştir. Al miktarı artarken korozyon akımındaki değişim Çizelge 4.4’de görülmektedir.

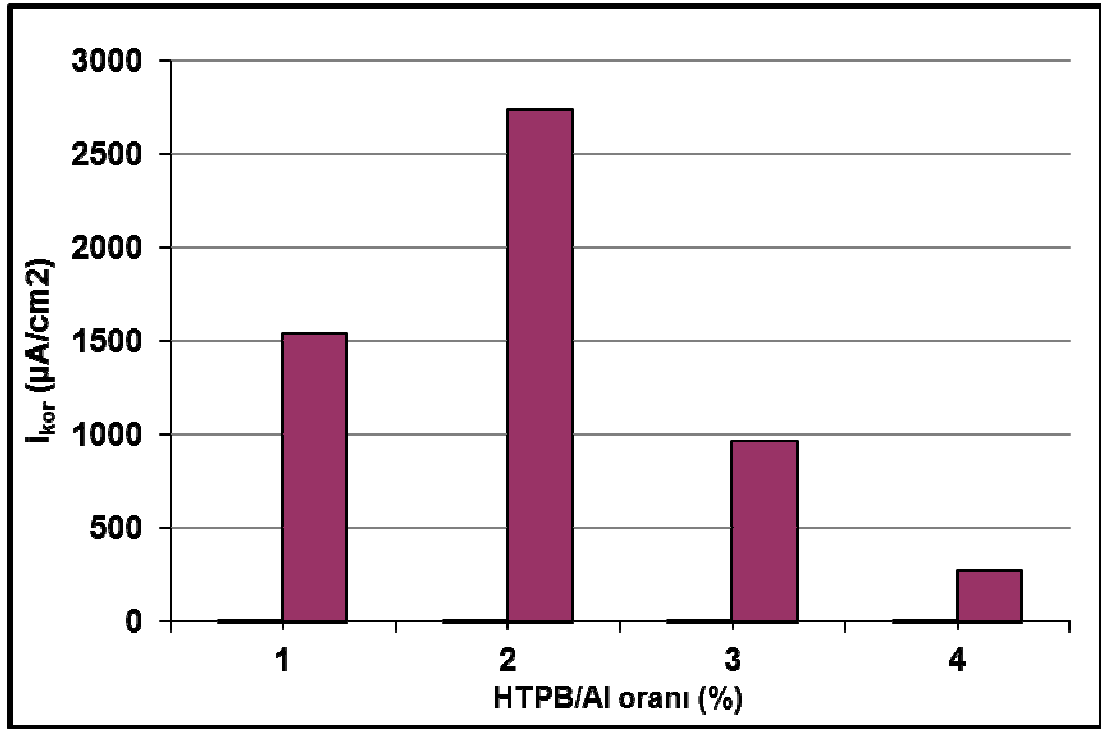


Şekil 4.12. Yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerin 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım–potansiyel eğrileri

Çizelge 4.4. Yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelere ait korozyon parametreleri

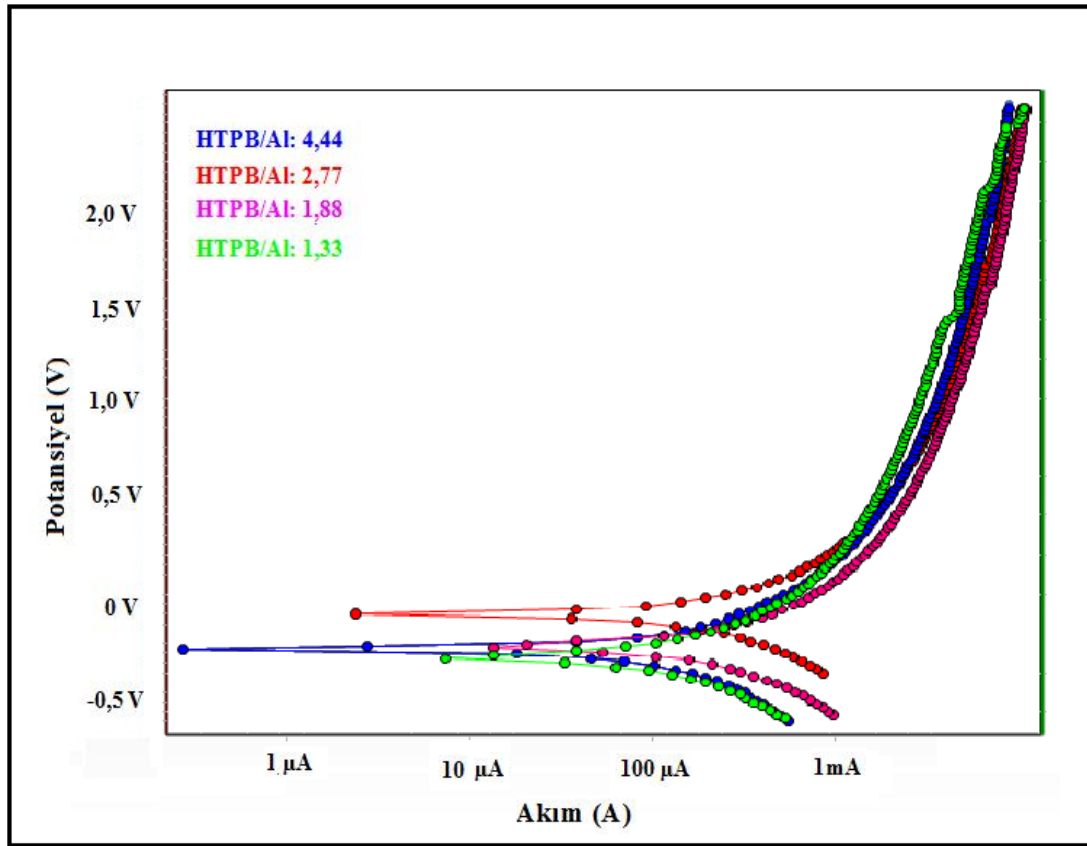
	HTPB/Al: 4,44	HTPB/Al: 2,77	HTPB/Al: 1,88	HTPB/Al: 1,33
$i_{kor} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	270	962	2737	1539
$E_{kor} (\text{mV})$	-252	-227	-176	-415
$\beta_a (\text{mV})$	4599	878	11619	580
$\beta_k (\text{mV})$	2560	790	10283	632

Şekil 4.13’de yaşlandırılmamış numunenin HTPB/Al miktarına bağlı olarak korozyon akımındaki değişim görülmektedir. HTPB/Al: 1,88 oranına sahip numune dışındaki diğer numunelerin korozyon akımları kompozitteki alüminyum artışı ile doğru orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 4.13. Yaşlandırılmamış numunenin HTPB/Al miktarına bağlı olarak korozyon akımındaki değişim

Şekil 4.14’de 1 yıl yaşlandırılmış numunenin akım-potansiyel eğrisi incelendiğinde yine en yüksek Al oranına sahip (HTPB/Al:1,33) numunenin korozyon potansiyelinin (E_{kor}) daha negatif bir değer aldığı görülmektedir. Bunun nedeni yine numunenin diğer numunelerden farklı olarak yüzeyindeki daha fazla gözenek yapısı olabilir. Al miktarı artarken korozyon akımındaki değişim Çizelge 4.5’de verilmektedir. Görüldüğü gibi Al miktarının artmasına bağlı olarak korozyon akımı ve potansiyeli değişiminde kayda değer bir eğilim belirlenmemiştir. Ancak HTPB/Al oranından bağımsız olarak incelendiğinde, akım yoğunluklarında başlangıç değerlere göre azalma vardır. Buna göre, 1 yıl yaşlandırılan numunenin daha az korozyona uğradığını söyleyebiliriz. Bu durum yaşlandırma işlemi sonucu yüzeyde gelişip büyüyen alüminyum oksit tabakası ile açıklanabilir [41].

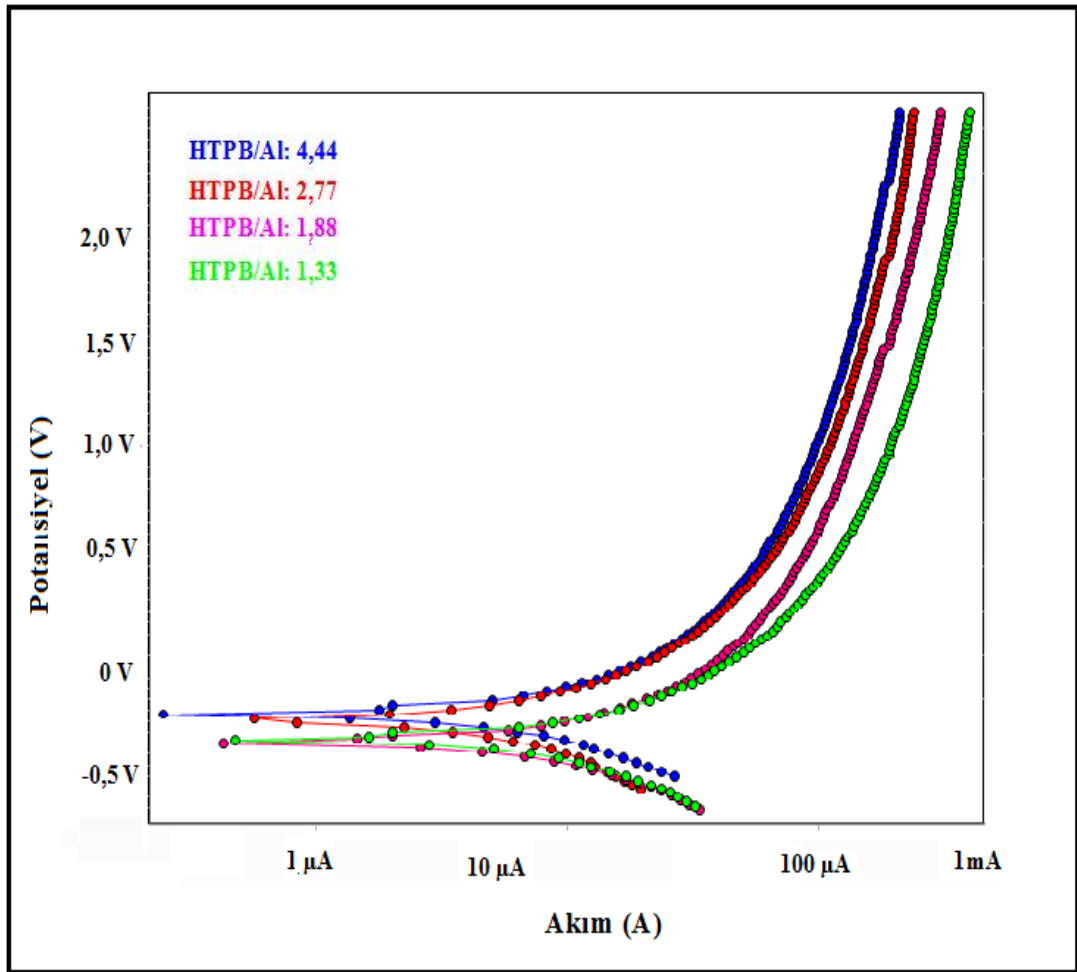


Şekil 4.14. Bir yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerden 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.5. Bir yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelere ait korozyon parametreleri

	HTPB/Al: 4,44	HTPB/Al: 2,77	HTPB/Al: 1,88	HTPB/Al: 1,33
$i_{kor} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	455	501	542	324
$E_{kor} (\text{mV})$	-283	-101	-276	-329
$\beta_a (\text{mV})$	2330	2357	1108	2967
$\beta_k (\text{mV})$	1505	2045	2005	2320

Şekil 4.15’de 3 yıl yaşlandırılmış numunenin akım-potansiyel eğrisi incelendiğinde HTPB/Al :1,88 oranına sahip numunenin korozyon potansiyelinin E_{kor} daha negatif bir değer aldığı görülmektedir. Korozyon akımındaki değişim Çizelge 4.6’da verilmektedir. 3. yılda da HTPB/Al oranına bağlı bir eğilime rastlanmamıştır. Hem 1 yıl hem de 3 yıl yaşlandırılmış numunelerde yüzeyde kararlı bir oksit yapısının oluştuğu ve E_{kor} ve I_{kor} değerlerinin 1. yıla göre çok değişmediği görülmektedir.



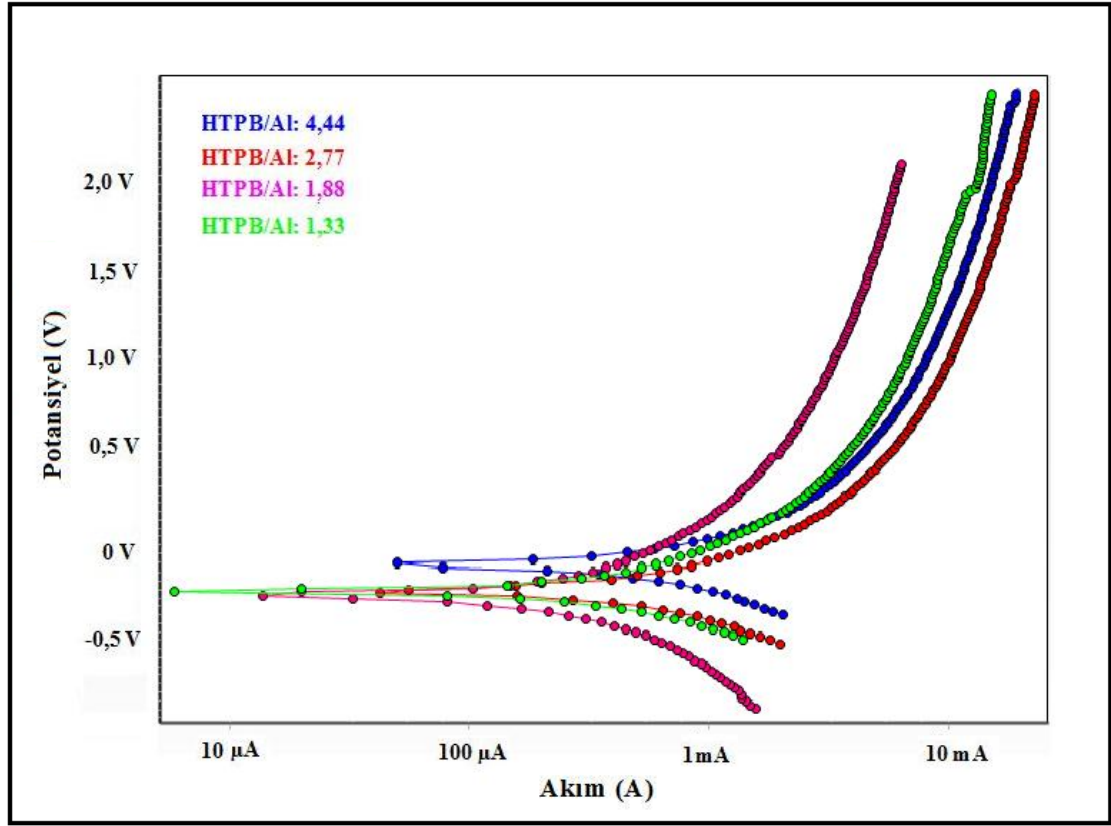
Şekil 4.15. Üç yıl yaşlandırılmış kütleece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerden 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ’de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.6. Üç yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelere ait korozyon parametreleri

	HTPB/Al: 4,44	HTPB/Al: 2,77	HTPB/Al: 1,88	HTPB/Al: 1,33
i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	483	517	559	500
E_{kor} (mV)	-270	-291	-405	-391
β_a (mV)	552	12502	623	589
β_k (mV)	636	2843	643	490

Şekil 4.16' da 5 yıl yaşlandırılmış numunenin akım-potansiyel eğrisi incelendiğinde HTPB/Al :1,88 sahip numunenin korozyon potansiyelinin E_{kor} daha negatif bir değer aldığı görülmektedir. Buna karşın 3 yıl süre ile yaşlandırılan numune ile karşılaştırıldığında korozyon akımlarında büyük artışlar olduğu Çizelge 4.7'de görülmektedir, korozyon akımı yaklaşık altı kat artmıştır. Bu durum;

Antioksidanın harcanması ile bağlayıcının bozunması, plastikleştiricinin göçü, nemin gözenekli oksit yapısı içine girip, aktif alüminyum (Al) ile bayerite $Al(OH)_3$ ve boehmite $AlO(OH)$ yapılarını oluşturması ya da alüminyum oksit ile de reaksiyona girerek $Al(OH)_3$ ve $AlO(OH)$ yapılarını oluşturması, alüminyum oksit filminin bozunması ile alüminyumun aktif hale geçmesi, sıcaklığa bağlı faz geçişlerinden kaynaklanan yüzeysel sorunlar ve mikro boşlukların oluşması gibi nedenlerden kaynaklanabilir.

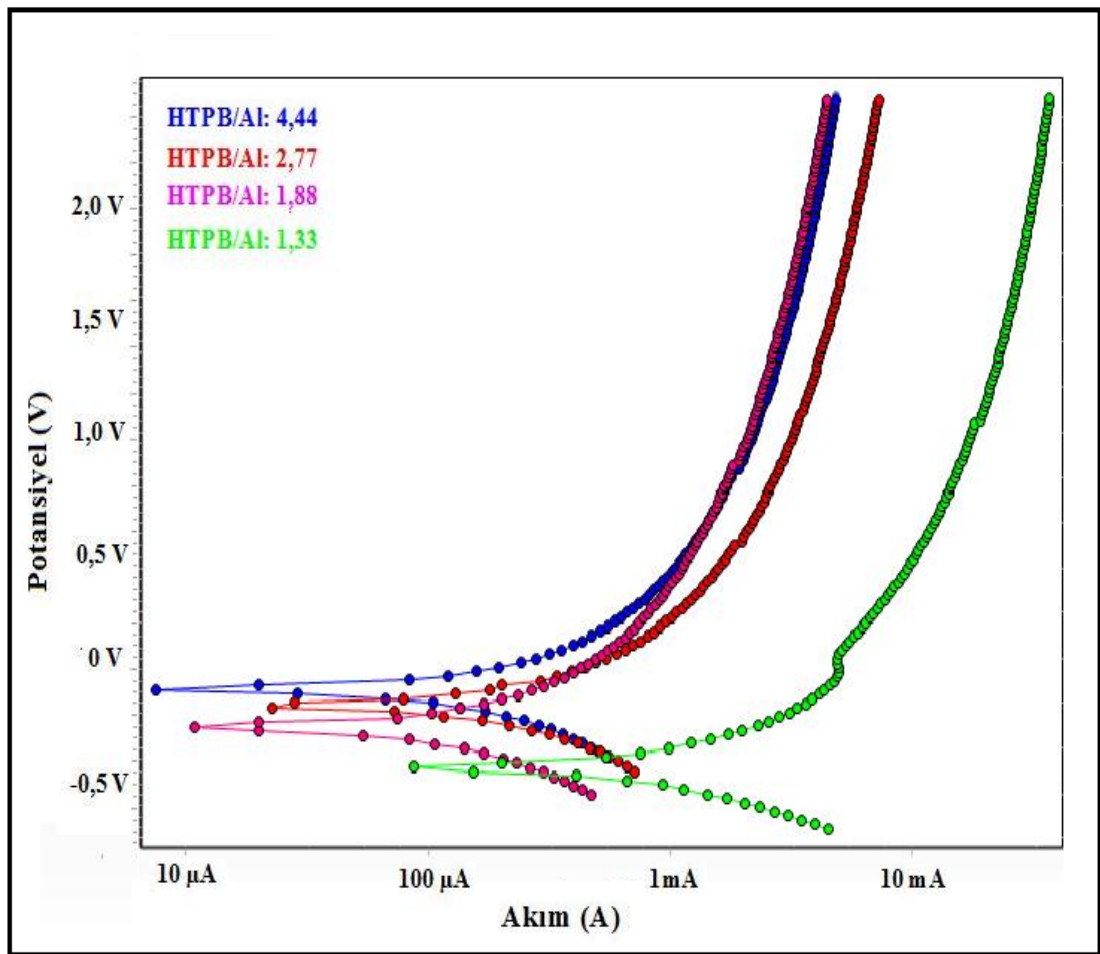


Şekil 4.16. Beş yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerden 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım–potansiyel eğrileri

Çizelge 4.7. Beş yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelere ait korozyon parametreleri

	HTPB/Al: 4,44	HTPB/Al: 2,77	HTPB/Al: 1,88	HTPB/Al: 1,33
$I_{corr} (\mu A)$	3599	3866	1396	3314
$E_{corr} (mV)$	-252	-421	-435	-247
$\beta_a (mV)$	1863	627	1356	295
$\beta_k (mV)$	1967	668	1456	363

Şekil 4.17’de 10 yıl yaşlandırılmış numunenin akım-potansiyel eğrisi incelendiğinde ise HTPB/Al:1,33 oranına sahip numude aktif pasif geçişler dikkati çekmektedir. Bunun nedeni numune yüzeyinin oldukça pürüzlü bir yapı göstermesi olabilir. HTPB/Al :1,88 sahip numunenin yine korozyon potansiyelinin (E_{kor}) daha negatif bir değer aldığı görülmektedir Buna karşın 5 yıl süre ile yaşlandırılan numune ile karşılaştırıldığında korozyon akımlarının azaldığı Çizelge 4.8’de görülmektedir, korozyon akımı yaklaşık 3 kat azalmıştır.

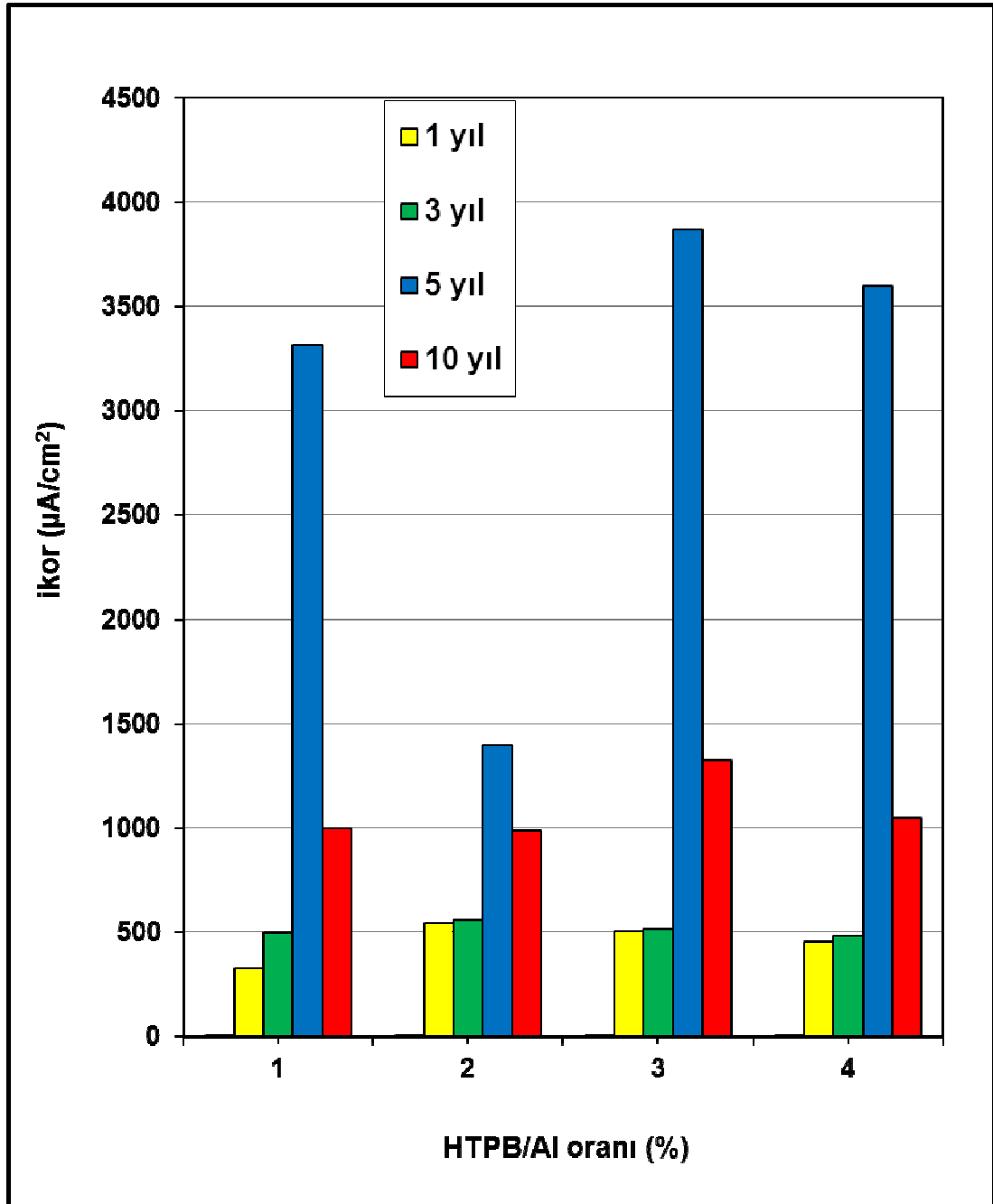


Şekil 4.17. On yıl yaşlandırılmış küttele farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerin 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Çizelge 4.8. On yıl yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelere ait korozyon parametreleri

	HTPB/Al: 4,44	HTPB/Al: 2,77	HTPB/Al: 1,88	HTPB/Al: 1,33
i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	1048	1325	988	998
E_{kor} (mV)	-139	-219	-303	-296
β_a (mV)	545	1664	587	872
β_k (mV)	516	1420	559	898

Şekil 4.18’de HTPB/Al oranı ile yaşlandırma süreleri arasında çizilen grafiğe bakıldığında numunelerin yaşlandırma süresindeki artışa bağlı olarak ilk 1 ve 3 yıl hemen hemen aynı miktarda korozyona uğradığı ancak 5. yılda yaşlanmanın etkisine bağlı olarak daha aktif bir yüzeyin teşekkül ettiği ve hızla korozyona uğradığı açıkça görülmektedir. Yaşlanmanın devamı ile birlikte 10. yılda yüzey tekrar pasifleşmektedir. Numunelerin korozyon akımlarındaki değişim zamana bağlı olarak izlenebilirken, HTPB/Al oranının değişimine bağlı olan bir korozyon eğilimi görülmemiştir. Ayrıca, HTPB/Al: 1,88 oranına sahip numunenin korozyon potansiyeli ve korozyon akımı değerlerinde göstermiş olduğu sapmalar, bu karışım oranının korozyon özelliklerinin zamana bağlı değişiminde bir eşik değer olduğunun göstergesi olabilir. Bununla birlikte, HTPB/Al: 1,33 oranına sahip numune yüzeyinin diğer numunelere göre daha pürüzlü olması nedeniyle korozyon özelliklerinde değişimler göstermiştir.



Şekil 4.18. Farklı sürelerde yaşlandırılmış kütlece farklı HTPB/Al oranına sahip numunelerin 0,1 M HCl ortamında $25 \pm 0,1^\circ C$ 'de sıcaklığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım-potansiyel eğrileri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Mikrokalorimetre ile Yapılan Yaşlandırma Çalışmalarının Sonuçları

Kompozit numunenin yaşlanma eğilimi polimerin, alüminyumun ve kompozit numunenin zamana bağlı ısı akış grafikleri incelenerek belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarşöyledir.

1. %75 nem ya da oksijenin tek başlarına bulunduğu ortamlarda kompozitteki alüminyumun kütlece yüzdesindeki artışa bağlı olarak, kompozitin reaktifliği de düzenli olarak artmaktadır. Buna göre kompozit numunede nem ya da oksijen ortamında meydana gelen ısı akışı artışları alüminyumun kütlece yüzdesine bağlıdır.
2. %75 nem içeren ortamlarda tüm numunelerde ısı akışı birinci saniyede yükselmeye başlamıştır. Kompozit yapısı içerisinde bulunan 4,5–9 µm. tanecik büyüklüğüne sahip alüminyum parçacıkları reaksiyonları katalizlediğinden ısı akışları bir maksimum değerlere ulaşmaktadır.
3. %75 nem ve oksijenin birlikte bulunduğu ortamlarda ısı akışındaki artışlara hem polimer hem de alüminyum birlikte neden olmaktadır.
4. Kompozit numunelerde toplam entalpinin alüminyumun kütlece yüzde miktarının artmasıyla birlikte doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Ayrıca toplam entalpi ortam şartlarına bağlı olarak nem+ oksijen > nem > oksijen şeklinde değişmektedir.
5. Sonuç olarak, kompozit numunenin yaşlanması esnasında ısı akışındaki artışa bağlı olarak, aşındırıcı ortam etkileri aşağıdaki sıralamaya göre azalmaktadır.
Nem + Oksijen >> Nem > Oksijen

5.2. Yüzey Karakterizasyon Çalışmaları ve Elektrokimyasal Çalışmaların Sonuçları

Kompozit numunenin yaşlandırılması sonucunda yüzeyinde meydana gelen değişimler XRD analizi ile yapılan yüzey karakterizasyon çalışmaları ve Tafel Ekstrapolasyon yöntemiyle yapılan korozyon çalışmaları ile belirlenmiştir. Bu çalışmalar ile elde edilen XRD verilerinin ve Tafel eğrilerinin incelenmesiyle elde edilen sonuçlar şöyledir:

1. Başlangıçta yaşlandırma işlemine tabi tutulmamış kompozitin yüzeyinde doğal olarak Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve $\text{AlO}(\text{OH})$ yapılarından oluşmuş ince bir film tabakası olduğu XRD analizi ile gözlenmiştir. Bu nedenle yüzey pasiftir.
2. 1 yıl ve 3 yıl yaşlandırmanın ardından yüzeydeki oksit yapılarının (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve AlOOH) formları arasında geçişler olduğu XRD analizleri ile gözlenmiştir. Ancak yüzeyde hala oksit tabakası bulunduğundan yüzeyin 1. ve 3. yıllarda pasif olduğu korozyon çalışmaları sonucunda belirlenmiştir.
3. 5. Yılda $\text{AlO}(\text{OH})$ tabakası altındaki alüminyum ile reaksiyona girerek bu arayüzeyde hidrojen gazı çıkışına neden olur. Böylece alüminyum yüzeyi açılarak aktif hale geçmiştir. $\text{AlO}(\text{OH})$ ve metalik Alüminyumdaki azalma ile Al_2O_3 miktarındaki artma XRD verilerinde görülmektedir. Ayrıca yüzeyin aktif hale geçtiği korozyon testlerinden de anlaşılmaktadır.
4. 10. Yılda yüzeyde tekrar $\text{AlO}(\text{OH})$ artarak yüzeyi pasif hale getirmiştir. Bu artış XRD verilerinden açıkça görülürken, yüzeyin tekrar pasif hale geçtiği korozyon testlerinden de anlaşılmaktadır.
5. Başlangıç ile kompozitin 1, 3, 5 ve 10 yıl yaşlandırılması sonucunda elde edilen XRD verileri ile korozyon testlerinin sonuçları birbirini desteklemektedir. Sonuç

olarak kompozitin yaşlanması esnasında yüzeyinin bir aktif bir pasif hale geçerek alüminyumun doğal yaşlanma sürecinde gerçekleştirdiği aktif-pasif geçişleri izlediği anlaşılmıştır.

5.3. Öneriler

Tüm bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, katı roket yakıtlarında kullanılan kompozit malzemelerin aşındırıcı ortamlarda yaşlanmasını önlemek için :

1. Roket motorlarında nem, sıcaklık ve oksijen değerlerini takip etmek için kullanılan sensörlerin teknolojileri geliştirilmeli ve bu sensörler uzun vadede ve daha çok veriyi kayıt altına alabilen veri toplayıcılar haline getirilmelidir.
2. Roket yakıtlarının motor boruları dış ortamdan iyi bir şekilde izole edilmelidir. Bunun için motor boruları sızdırmayan ambalajlara sarıldıktan sonra bu ambalajlarına içerisine inert gaz doldurulabilir. Aynı şekilde kullanılan sandıkların içerisine de inert gaz doldurulabilir.
3. Özellikle NaCl ortamının yoğun olduğu deniz mühimmatlarının saklandığı ve taşındığı deniz araçlarının depolarında ortamın kuru ve NaCl'den uzak tutulması için önlemler alınmalıdır.
4. Motor borusundaki yakıtın yaşlanmasının yakıtın ortama açık olan dış yüzeyinden başlayacağı göz önünde bulundurularak, ömür belirleme çalışmalarında kullanılacak yöntemler yüzey analizlerini kapsamalıdır.

KAYNAKLAR

1. Judge, M.D., “An Investigation of Composite Propellant Accelerated Ageing Mechanisms and Kinetics”, *Propellants. Explosives. Pyrotechnics*, 28(3): 114-119 (2003).
2. Xing-gao, Z., Wei, Z., Hui, Z., Chun-hung, W., “Study on the aging characteristics of HTPB Propellant”, *39th International Annual Conference of ICT*, Germany, P81 (2008).
3. Majduddin M., Guo-Zhi L., Keilang R., “Technique to Assess Aging of Propellant Grain”, *Chinese Journal of Aeronautics*, 19:59-64 (2006).
4. Huang, Z., Liu, J., Xu, S., Bai, J., Ma, X., “Qualitative analysis of migration components in the interface of NEPE propellant”, *Journal of Hazardous Materials*, 229-230:251-257 (2012).
5. Giants, T.W., “Case Bond Liner Systems for Solid Rocket Motors”, *Aerospace Corporation Report, TR-0090(5935-02)-1, Los Angeles*, 7-11 (1991).
6. Libardi, J., Ravagnani S.P., Morais, A.M.F., Cardoso, A.R., “Diffusion of plasticizer in a solid propellant based on hydroxyl-terminated polybutadiene”, *Polimeros*, 20: 241-245 (2010).
7. Dilsiz, N., Ünver, A.,” Characterization Studies on Aging Properties of Acetyl Ferrocene Containing HTPB-Based Elastomers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 101:2538-2545 (2005).
8. Ünver, A., Dilsiz, N.,Volkan, M., Akovali, G., “Investigation of Acetyl Ferrocene Migration from Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Elastomers by Means of Ultraviolet–Visible and Atomic Absorption Spectroscopic Techniques”, *Journal of Applied Polymer Science*, 96:1654-1661 (2004).
9. Celina, M., Elliott, J.M.S.,Winters, S.T., Assink, R.A., Minier, L.M., “Correlation of antioxidant depletion and mechanical performance during thermal degradation of an HTPB elastomer”, *Polymer degradation and Stability*, 91:1870-1879 (2006).
10. Ashcroft, M., Cunliffe, T., Dale, R., Hobman, C., Rawley, K., Tod, D., Wylie, P., “Oxidative ageing of HTPB based composite propellant rocket motors” *39th International Annual Conference of ICT*, Germany, V20 (2008).

11. Torry, S., Rix, A., Hobman C., Tod, D., “Effects of Moisture on A Composite Propellants”, *39th International Annual Conference of ICT*, Germany, V19 (2008).
12. Li, Y., Song, W., Xie, C., Zeng D., Wang, A., Hu, M., “Influence of humidity on the thermal behavior of aluminum nanopowders”, *Materials Chemistry and Physics*, 97:127-131 (2006).
13. Cerri, S., Galfetti, L., Bohn, M.A., Menke, K., “Ageing Behaviour of HTPB Based Rocket Propellant Formulations”, *40. International Annual Conference of ICT*, Germany, P77 (2009).
14. Cerri, S., Galfetti, L., Bohn, M.A., Menke, K., Galfetti, L., “Ageing of HTPB/Al/AP rocket propellant formulations investigated by DMA measurements, Sol-Gel and GPC Analysis” *40. International Annual Conference of ICT*, Germany, V42 (2009).
15. Venkatachalam, S., Santhosh, G., Ninan, K.N., "High Energy Oxidisers for Advanced Solid Propellants and Explosives", *Advances in Solid Propellant Technology, P1 International HEMS Workshop*, 87-106 (2002).
16. Naumann, K. W., “New Trends and Developments in Rocket Motor Propulsion Technology”, *41. International Annual Conference of ICT*, Germany, V1 (2010).
17. Sutton, G.P., Biblarz, O., “Rocket Propulsion Elements 7th Edition.”, *John Wiley and Sons Inc.*, USA, 494-501 (2001).
18. Kubota, N., “Propellants and Explosives, Thermochemical Aspects of Combustion”, *Wiley-VCH*, Japan, 86-87 (2002).
19. Price, E.W., Sigmani, R. K., Sambamurthi, J. K., Park, C. J., “Behaviour of Aluminum in Solid Propellant Propulsion”, *Georgia Institute of Technology Scientific Report*, Atlanta, 32-37 (1982).
20. Risha, G., Evans, B., Boyer, E., & Kuo, K., “Metals, Energetic Additives, and Special Binders Used in Solid Fuels for Hybrid Rockets”, *Fundamentals of Hybrid Rocket Combustion and Propulsion*, 413-456 (2007).
21. Farrow, D. D., “A Theoretical and Experimental Comparison of Aluminum as an Energetic Additive in Solid Rocket Motors with Thrust Stand Design”, Masters Theses of Science Degree, *The University of Tennessee*, Knoxville, 2-4 (2011).
22. Zhang, K. L., Chou, S. K., “Performance Prediction of a Novel Solid-Propellant Microthruster”, *Journal of Propulsion and Power*, 22(1): 56-63, (2006).

23. Defence Standard FSD 0223, "Shelf Life Design Work", ***Defence Materiel Administration***, 17-19 (2004).
24. Petrucci, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D., Bissonnette, C., General Chemistry Principles and Modern Applications, Pearson Education 10th. Edition, Canada, 1251-1252 (2010).
25. Miller, P.L., Navarro, A., "Hazardous Reactions of Aluminum powder With Water in the Propellants, Explosive and Pyrotechnic Industries", ***27th. DoD Explosives Safety Seminar***, Las Vegas, 3-4 (1996).
26. Petrovic, J., Thomas, G., "Reaction of Aluminum with Water to Produce Hydrogen", ***Consultants to the DOE Hydrogen Program, USA***, 5-9 (2010).
27. Aksüt, A.A., "İnhibitörler ve Bunların Korozyonu Önleme Mekanizmaları" ***Standart Ekonomik ve Teknik Dergi***, 249: 18 (1982).
28. Escobar, L., A., Meeker, W., Q., "A Review of Accelerated Test Models", ***Iowa State University***, 8-11 (2006).
29. Bohn, M., A., "Prediction of equivalent time-temperature loads for accelerated ageing to simulate preset in-storage ageing and time-temperature profile loads", ***40. International Annual Conference of ICT***, Germany, P78 (2009).
30. Ding, H., Z., Wang, Z., D., "Time-temperature superposition method for predicting the permanence of paper by extrapolating accelerated ageing data to ambient conditions", ***Springer Science***, 14:171-181 (2007).
31. Gillen, K., T., Clough, R.,L., "Time-temperature-dose rate superposition: a methodology for extrapolating accelerated radiation aging data to low dose rate conditions", ***Poly Deg Stab***, 24:137-168 (1989).
32. Gillen, K., T., Celina, M., "Wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials", ***Poly Deg Stab***, 71:15-30 (2001).
33. Gillen, K., T., Celina, M., Kenan, M., R., Methods or predicting more confident lifetimes of seals in air environments", ***Rubber Chem Technology***, 73(2):265-283 (2000).
34. Greenspan, L., " Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions" ***Journal of National Bureau of Standards-Physiscs and Chemistry***, 81A. (1977).
35. Dignam, M. J., "Oxide Films on Aluminum I. Ionic Conduction and Structure" ***J. Electrochem. Soc.***, 109:184-191 (1962).

36. Dignam, M. J., "Oxide Films on Aluminum II. Kinetics of Formation in Oxygen" *J. Electrochem. Soc.*, 109: 192-198 (1962).
37. Beck, A. F., Heine, M. A., Caule, E. J. and Pryor M. J., " The Kinetics of The Oxidation of Al in Oxygen at High Temperature", *Corros. Sci.*, 7: 1 (1967).
38. Scamans, G. M and Butler, E. P., " In Situ Observations of Crystalline Oxide Formation During Aluminum and Aluminum Alloy Oxidation", *Metalurgical Transactions*, 2055 (1975).
39. Eldridge, J. I., Hussey, R. J., Mitchell, D. F. and Graham, M. J., "Thermal Oxidation of Single -Crystal Aluminum at 550 °C", *Oxid. Met.*, 30:301 (1988).
40. Bohn, M.A., Kaser, F., "Correlation of characteristic data between heat generation rate curves and chemiluminescence curves of high explosive charges Bohn M.A., Kaser F." *6th International Heat Flow Calorimetry Symposium on Energetic Materials* , Germany, V18 (2008).
41. Gundersen, J.T.B., Aytaç, A., Nordlien, J.H., Nisancıoğlu, K.; "Effect of heat treatment on electrochemical behaviour of binary aluminium model alloys" *Corrosion Science* , 46:697–714, (2004).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :SEZİGEN BAYRAM, Günseli
 Uyuğu :T.C.
 Doğum tarihi ve yeri :04.10.1982 Ankara
 Medeni hali :Evli
 Telefon :0 (312) 3617370
 Cep :0 (505) 3199843

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü	2005
Lise	Fatih Sultan Mehmet Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005- 2009	Terra A.Ş.	Satış Mühendisi
2009-	Roketsan A.Ş.	Kalite Kontrol Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Seyahat etmek