

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ANALYSIS OF
THE PRODUCTION PARAMETERS OF BALL POWDER**

**KÜRESEL BARUT ÜRETİM PARAMETRELERİNİN
İNCELENMESİ, SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

MEVLÜT ERAY ŞAHİN

Prof. Dr. AHMET RIFAT ÖZDURAL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2014

Mevlüt Eray ŞAHİN tarafından hazırlanan “Küresel Barut Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı bu tezin jürimiz tarafından oy birliği/ oy çokluğu ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

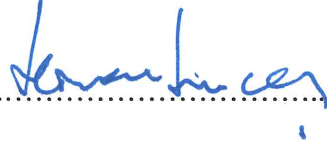
Başkan
Prof.Dr. Erdoğan Alper

.....

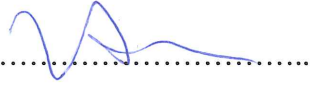

Danışman
Prof. Dr. Ahmet R. Özdural

.....

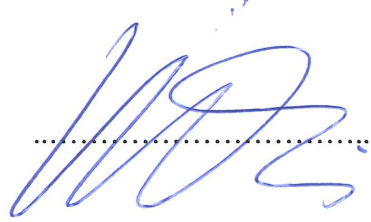

Üye
Prof.Dr. Teoman Tinçer

.....


Üye
Prof.Dr. Zümriye Aksu

.....


Üye
Yrd.Doç.Dr. Selis Önel

.....


Bu tez ile Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onamıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

10/02/2014


Mevlüt Eray ŞAHİN

ÖZET

KÜRESEL BARUT ÜRETİM PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ, SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

MEVLÜT ERAY ŞAHİN

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. AHMET RIFAT ÖZDURAL

Aralık 2014,71 Sayfa

Bu tez çalışmasında, son ürün kalitesini artırmak ve bununla birlikte büyük boyutlu bir küresel barut üretim tesisinde yararlı olabilecek bilgileri elde etmek amacıyla, küresel barut üretim parametreleri incelenmiştir.

Tanelendirme operasyonunun incelenmesine yönelik olarak yapılan çalışmalarda küresel barut kimyasal bileşiminde herhangi bir değişiklik yapılmamış, yalnızca dağıtıcı ortamın partikül oluşumuna etkisi incelenmiştir. Partiküllerin küreselliğinin temini açısından, üretim tesisindeki mevcut proseste halihazırda arap sakızı ortamda dağıtıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise Polioksietilen-polioksipropilen temelli non-iyonik bir blok kopolimer yüzey aktif madde olan Pluronic F68 denenmiştir. Bu şekilde elde edilen partikül boyutları gereken aralığın altında kalmasına rağmen, yapılan çalışmalar Pluronic F68 benzeri kimyasal maddelerin küresel barut tanelendirmesinde kullanılabileceğini işaret etmiştir.

Tez çalışmasının bir diğer aşaması ise partiküllerin kaplanması işlemlerinden oluşmaktadır. Kaplama denemelerinde, hem kaplama ajanı hem de dağıtıcı ortamın etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmalarda da MKEK Barut Fabrikasında kullanılan arap sakızı yerine, Pluronic F68 kimyasalı denenmiştir. Pluronic F68 kullanılarak yapılan çalışmalarda olumlu sonuçlar elde edilmiş ve bu ürünlerle yapılan atış sonuçları başarılı olmuştur.

İstenilen balistik değerlerin elde edilmesi için kaplama işleminde dibütülfталat (DBF) yavaşlatıcı madde (deterring) olarak kullanılmaktadır. Literatürden elde edilen bilgiler bu kimyasalın uzun depolama zamanına bağlı olarak yüzeyden iç bölgelere difüzlendiğini ve sonuçta bu difüzyon nedeniyle barutun balistik özelliklerini kaybettiğini göstermektedir. Bu nedenle tezde, küresel barutun içerisine olan difüzlenmeyi engelleme potansiyeline sahip olan malzemelerin kullanılması ile DBF ve benzeri kaplama ajanları için difüzyon sürecini yavaşlatacak malzemeler üzerinde de çalışmalar yapılmıştır.

Son zamanlarda DBF'nin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri ve özellikle fertilitе açısından sakıncalarının rapor edilmesi nedeniyle, küresel barutun üretimindeki kullanımının kısıtlaması gündemdedir. Bu nedenle, tezde insan sağlığına olumsuz etkileri bulunmayan farklı malzemeler kullanılarak kaplama deneyleri de yapılmıştır. Bu deney grubunun amacı, DBF'ye alternatif olabilecek kaplama malzemelerinin araştırılmasıdır. Yapılan atış deneyleri sonucunda, denenen bu yeni malzemelerin potansiyel kaplama maddesi olarak kullanılabilirliği hakkında ümit verici sonuçlar alınmıştır.

Anahtar Sözcükler: Küresel Barut, Arap Sakızı, Tanelendirme, Dibütülfталat, Difüzyon, Kaplama

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ANALYSIS OF THE PRODUCTION PARAMETERS OF BALL POWDER

MEVLÜT ERAY ŞAHİN

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. AHMET RIFAT ÖZDURAL

Aralık 2014,71pages

In this thesis work the production parameters of ball powder are investigated with the purpose of improving the final product quality along with obtaining useful knowledge for the betterment of production practices of a large scale ball powder facility.

During the particle preparation studies the chemical composition of the ball powder is not changed but the effect of changes of dispersion medium on the particle formation is investigated. In MKEK plant, in order to obtain spherical particles, gum arabic is being used as a dispersion agent. Here a polyoxyethylene–polyoxypropylene based non-ionic block surfactant, namely Pluronic F68 is tested. Although the so obtained particle dimensions were below the required range, it was shown that Pluronic F68 type chemicals might find some uses in ball powder preparation.

Particle coating studies constitute another phase of this thesis work, where the effects of both the coating agent and the dispersion medium were investigated. During the course of the experiments, instead of gum arabic which is currently being used in MKEK plant, Pluronic F68 is tested. Satisfactory results are obtained by the employment of Pluronic F68 and the so prepared samples give suitable results in ballistic tests.

In order to get the desired ballistic values dibutyl phthalate (DBP) is used as the deterring material. In the literature it was reported that for prolonged stock periods DBP at the particle surface diffuses into inner regions of the particle. Thus the particle ballistic values are negatively influenced due to the diffusion effect. Therefore, in order to hinder the

diffusion of DBP and similar materials into ball powder, additional chemicals that might have the potential of holding back their diffusion rates were sought and tested.

Due to the recent reports and concerns with regard to human health especially in fertility, limitation measures of DBP use is underway. In this thesis alternative coating agents to DBP, which do not possess such undesirable effects to the human health, are also tested. Ballistic tests results reveal promising results regarding the employment of these new materials as potential coating agents.

Keywords: Ballpowder, Arabic gum, Dibutyl Phthalate, Diffusion, Coating

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde ve çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, desteğini gösteren, yardım ve katkılarıyla bana ışık tutan değerli hocam Prof. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana izin veren ve imkan sunan destek değerli yöneticilerimsayınGülay KAYADAN ve Berna DOĞRUL'a, analizler konusunda yardımcı olan iş arkadaşlarım Hakan SAVAŞTÜRK, Hüseyin TOP, Selçuk DEMİR ve diğer tüm MKE Barut Fabrikası çalışanlara içtenlikle teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında bana destek verenve yardımlarını esirgemeyen dostlarım Selahattin ARSLAN,Ahmet Burak AKIN, Serhat ÖZTÜRK, Deniz ÇELEBİ, Abdullah İNCEOĞLU, Murat BALAKKIZ'asevgilerimle teşekkür ederim.

Varlıklarıyla her zaman gurur duyduğum ve mutlu olduğum, hayatım boyunca her konuda desteklerini gördüğüm, tezimin oluşturulmasında göstermiş oldukları sabır, destek ve hoşgörüden dolayı aileme ve özellikle eşim Beyza AVCIŞAHİN'eçok teşekkür ederim.

Ve varlığından dolayı biricik oğlum Hazar ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
ETİK.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	3
2.1. Barut.....	3
2.2. Barutun Tarihsel Gelişimi.....	3
2.3. Barutların Sınıflandırılması.....	4
2.4. Yanma prosesi.....	6
2.5. Küresel Barut.....	8
2.6. Küresel Barut Üretim Prosesleri.....	9
2.6.1. Badger Prosesi:.....	9
2.6.2. Primex(Olin) Prosesi:.....	14
2.6.3. İspanyol (GDELS-SBS) Üretim Prosesi:.....	19
2.7. Küresel Barutun Avantajları:.....	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
3.1. Partikül hazırlama deneylerinin yapılması.....	25
3.2. Yüzey kaplama deneylerinin yapılması.....	32
3.2.1. Bariyer Tipi Yüzey Kaplama Ajanı Deneyleri.....	34
3.2.2. Pluronic'in Yaş Kaplama Operasyonunda Kullanımını Araştıran Deneyler.....	38
3.2.1. Plastikleştirici Tip Yüzey Kaplama Ajanı Deneyleri (DBF alternatifleri).....	40
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	57

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Arap sakızı içeren formülasyonlayapılan tanelendirmeçalışmasında kullanılan hammaddeler	26
Çizelge 3.2. Tanelendirme tankı ısıtma profili	28
Çizelge 3.3. Deney No 1 için A ve B çözeltisi bileşimleri	28
Çizelge 3.4. Deney No 2 için A ve B çözeltisi bileşimleri	29
Çizelge 3.5. Deney No 3 için A ve B çözeltisi bileşimleri	30
Çizelge 3.6. Deney No 4 için A ve B çözeltisi bileşimleri	31
Çizelge 3.7. Deney No 5 için A ve B çözeltisi bileşimleri	32
Çizelge 3.8. Etil Selüloz kaplama çalışmasında kullanılan hammaddeler	35
Çizelge 3.9. Etil Selüloz kaplaması balistik sonuçları	36
Çizelge 3.10. Pluronic deneylerinden elde edilen kimyasal ve balistik analiz sonuçları	39
Çizelge 3.11 Etil Santralit deneylerinden elde edilen kimyasal ve balistik analiz sonuçları	42
Çizelge 3.12. DBM ile yapılan deneylerden elde edilen kimyasal ve balistik analiz sonuçları	44
Çizelge 3.13. DBA ile yapılan deneylerden elde edilen kimyasal ve balistik analiz sonuçları	45
Çizelge 3.13. DEF ile yapılan deneylerden elde edilen kimyasal ve balistik analiz sonuçları	47

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Bazı katı barutların görünümü	5
Şekil 2.2. Barut şeklinin progressiviteye etkisi	7
Şekil 2.3. Valsleme operasyonun genel görünümü (Olin Fabrikası).....	12
Şekil 2.4. Badger Prosesi Üretim Akım Şeması	13
Şekil 2.5. Şekillendirme (boru demeti) ünitesi.	15
Şekil 2.6. Primex Prosesi Üretim Akım Şeması.....	18
Şekil 2.7 İspanyol Üretim Proses Akım Şeması	22
Şekil 3.1. Labaratuvar boyutlu Tanelendirme /Kaplama cihazının fotoğrafı.....	25
Şekil 3.2. Labaratuvar boyutlu Tanelendirme /Kaplama cihazının şematik görünümü	25
Şekil 3.3. Deney 1 sonucunda optik mikroskopta görüntülenen nitroselüloz malzeme.....	29
Şekil 3.4. Deney 2 sonucunda optik mikroskopta görüntülenen nitroselüloz malzeme.....	30
Şekil 3.5. Deney 3 sonucunda optik mikroskopta görüntülenen nitroselüloz malzeme.....	30
Şekil 3.6. Deney 4 sonucunda optik mikroskopta görüntülenen nitroselüloz malzeme.....	31
Şekil 3.7. Deney 5 sonucunda optik mikroskopta görüntülenen nitroselüloz malzeme	32
Şekil 3.8. Etil selüloz kimyasalının formülasyonu	34
Şekil 3.9. Mowital'in (Polivinilbutiral tipi reçine) kimyasal yapısı.....	36
Şekil 3.10. Mowital-1 reçetesine göre kaplanan barutların görünümü	37
Şekil 3.11. Mowital-2 reçetesine göre kaplanan barutların görünümü	38
Şekil 3.12. Etil Santralit'in kimyasal yapısı	40
Şekil 3.13. Etil Santralit ile kaplanan küresel barutların görünümü.....	41
Şekil 3.14. Dibütil Maleat'in (DBM) kimyasal yapısı	43
Şekil 3.15. Dibütil Maleat ile kaplanan küresel barutların görünümü.....	43
Şekil 3.16. Dibütil Adipat'in (DBA) kimyasal.....	45
Şekil 3.17. DietilFtalat'in (DEF) kimyasal yapısı	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

DBF	Dibütil Ftalat
DEF	DietilFtalat
DBM	DibütilMaleat
ES	Etil Santralit
DBA	DibütilAdipat
NS	Nitroselüloz
NG	Nitrogliserin
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat

1. GİRİŞ

Barut, ateşli silahlarda çeşitli ateşleme araçlarıyla tutuşturulması durumunda oluşturduğu gazların itme gücüyle merminin atılmasını ya da herhangi bir aracın fırlatılmasını sağlayan yanıcı katı maddelerin genel adıdır.

Üstün sevk gücü, dumansızlık ve bakiye bırakmama özelliklerine sahip dumansız barut fiziksel özellikleri ve üretim teknolojileri bakımından küresel ve silindirik/pul olarak ifadelendirilen iki farklı türden oluşmaktadır. Küresel Barut, üstün balistik özellikler ve üretiminin daha emniyetli olması gibi nedenlerle son dönemde üretimi tercih edilen, dumansız barut cinsidir. MKEK, 2006 yılında Küresel barut üretim tesisini devreye almış ve gelen talepler doğrultusunda MKE Kırıkkale Barut Fabrikası'nda kurulan tesiste üretim yapmaktadır.

Tez kapsamında küresel barut üretim parametreleri incelenmiş, literatür bilgileri ve deneyimler dikkate alınarak çalışmalar yapılmış ve böylece faydalı bilgilerin elde edilmesi hedeflenmiştir.

İlk çalışmalarımızda küresel barutun kimyasal bileşiminde herhangi bir değişiklik yapılmadan, tanelendirme ortamı değiştirilerek, partikül oluşumunu etkileyen parametrelerin incelenmesi ve geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu bölümdeki çalışmalarda, fabrikadaki proste dağıtıcı ortamın temel bileşeni olarak kullanılan arap sakızı (acaciagum) yerine, polioksietilen-polioksipropilen blok kopolimerinin (ticari ismi: Pluronic) kullanılabilirliği araştırılmıştır. Pluronic'ın arap sakızına göre en önemli avantajı kimyasal yapısının belirli olması ve farklı molekül aralığı aralığında farklı tiplerinin ticari olarak satın alınabilmesidir. Diğer taraftan arap sakızının bileşimi, acaciasenegal ve acaciaseyal ağaçlarının yetiştiği bölgedeki mevsimsel değişikliklere bağlı olduğu gibi, bölgeden bölgeye de değişmektedir. Bu konuda farklı bileşimlerdeki beş farklı tanelendirme deneyi yapılmıştır.

Barutlarda istenilen balistik değerlerin elde edilmesi ve buna bağlı olarak progresif yanmanın gerçekleştirilmesi için yanma geciktirici yüzey kaplama ajanları kullanılmaktadır. Halen küresel barutların kaplanmasında en yaygın olarak kullanılan kimyasal DBF'dir. MKE Barut Fabrikasında da DBF maddesi kaplama amaçlı olarak kullanılmaktadır. Tez kapsamında yüzey kaplama işlemi incelemeye alınmış, üç farklı konu tespit edilmiş ve bu konular üzerinde deneyler yapılmıştır. Bu konular aşağıda maddelerde yazılmaktadır.

- Yüzeyden içeri difüzlennmeyecek ve difüzlennmeyi engelleyecek kimyasal malzemelerinin araştırılması
- Kaplamalarda yapışmayı önleyen Arap Sakızı yerine Pluronic kimyasalının kullanılabilirliğinin araştırılması
- DBF yerine kullanılabilircek alternatif başka kaplama malzemelerinin araştırılması

Literatürde yapılan araştırmalar DBF'nin zamanla yüzeyden barutun iç kısımlarına difüzlendiğini göstermektedir. Hatta bu konu üzerindeki bilimsel yayınların çokluğu dumansız barut üzerindeki çalışmaların DBF'nin difüzyonunu araştırmak ve engellemek üzerinde yoğunlaştığını göstermektedir. Bu nedenle tez kapsamında bu konu üzerinde de literatürden elde edilen malzemelerin denenmesi yoluna gidilmiştir. Bu amaçla Etil Selüloz ve Polivinilbutiral kimyasalları denenmiştir.

Mevcut sistemde kaplama operasyonlarında da arap sakızı kullanılmaktadır. Tanelendirme operasyonunda elde edilen başarılı sonuçlardan yola çıkılarak Pluronic maddesinin kaplama operasyonunda arap sakızı yerine kullanılabilirliğini düşündürmüştür. Bu düşünceden yola çıkılarak kaplama operasyonunda da Pluronic F68 kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Kırıkkale Barut Fabrikasında küresel barut için kaplaması amacıyla halen dibütildifalal (DBF) kimyasalı kullanılmaktadır. Dünyadaki diğer barut üreticilerinde olduğu gibi, MKE Barut Fabrikasında küresel barutun üretiminde DBF kullanımına kısıtlama getirilmesi gündemdedir. Bu nedenle, küresel barutlarda farklı kaplama ajanları ile kaplama deneyleri yapılmış ve bunların kullanılabilirliği yapılan atış deneyleri ile incelenmiştir. Bu kapsamda dietildifalal (DEF), dibütildipat (DBA), dibütildileat (DBM) ve etil santralit (ES) kimyasalları denenmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1.Barut

Barut, ateşli silahlarda çeşitli ateşleme araçlarıyla tutuşturulması durumunda oluşturduğu gazların itme gücüyle merminin atılmasını yada herhangi bir aracın fırlatılmasını sağlayan yanıcı katı maddelerin genel adıdır. [3]

Barut, tabanca ve tüfek gibi hafif silahlardan roket ve füze sistemleri gibi ağır silahlara kadar geniş bir kullanım alanına sahip bir malzemedir.Barutlar ayrıca gaz jeneratörlerinde (hava yastıkları) ve pompa – türbin gibi sistemlerde sivil amaçlarda kullanılmaktadır.

Barutlar atmosferik oksijen ihtiyacı olmadan ekzotermik bir reaksiyon ile büyük miktarlarda sıcak gaz oluşturan patlayıcı ajanlardır. Bu yanma reaksiyonu, 10^3 ile 1 m/s hızları arasında yanma yüzeyine dik olarak gerçekleşir. [2]

Barutlar, katı veya sıvı formda, farklı bileşenlerden ve farklı şekillerde olabilmektedir.

2.2.Barutun Tarihsel Gelişimi

Barut, savaş malzemesi olarak yanıcı özelliğinden ötürü batıda olduğu kadar doğuda da ilk yüzyıllardan bu yana kullanılmaktadır. “Kara barut” benzeri yapılar 8. yy.’da Çinli simyacılar tarafından bulunduğu bilinmektedir. Genellikle potasyum nitrat (güherçile), kömür ve kükürtten oluşan kara barut, birkaç yüzyıl süresinde silahlarda ve roketlerde kullanılan tek yakıt olmuştur. Daha sonra yerini dumansız barut (pratikleştirilmiş nitroselüloz) olarak adlandırılan yeni sevk barutları almıştır. Barut olarak kullanımının neredeyse kalkmış olması nedeniyle kara barut tez içinde sınıflandırmalarda da yer almayacaktır. [2]

Schönbein tarafından 1846’da nitrik asidin selüloz üzerine etkisi ile yanıcı bir madde olan “Nitroselüloz” keşfedildikten birkaç yıl sonra, bu maddenin karabarutun yerine sevk maddesi olarak kullanılması fikri ortaya çıkmıştır. Takip eden yıllarda, nitroselülozdan taneli bir barutun elde edilmesi için çözücülerin kullanılması hakkında çok sayıda patent alınmıştır (Spill, 1875; Reid, 1882; Wolfve Förster1883). Yine 1883 yılında Nobel nitrogliserin kullanarak, 1885 Vielle eter – alkol karışımı kullanarak, 1899’da Abel ve Dewar aseton kullanarak nitroselülozu plastikleştirilmiş ve farklı dumansız barut keşiflerinde bulunmuşlardır.[1]

Dumansız barutların üstün sevk gücü, dumansızlık, düşük namlu kirliliği (artık bırakmama) ve düşük namlu erozyonu gibi özellikleri, 1. Dünya Savaşına kadar devam

eden süreç içinde kara barut yerini almasını sağlamıştır. 1935 yılında Birleşik devletlerde geliştirilen “Küresel barut” olarak adlandırılan dumansız barutlar, küçük kalibre silahlarda kullanımına uygun olmasıyla bu barutların kullanımını yaygınlaştırmıştır.

1960 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde geliştirilen büyük kalibre silahlarda kullanılan “Yanar kovanlar”ve 1970’lerde Birleşik devletler ve Avrupa’da geliştirilen kovansız küçük kalibre silahlar,1980lerden sonra şarj sistemleri otomatik şarj sistemlerine dönüştürülmesi barut kullanımının gelişerek devam etmesini sağlamıştır.

1970lerden sonra tüm patlayıcı türleri (barutlar, roket yakıtları ve diğer patlayıcılar) için uygulama özellikleri aynı ve dış etkilere karşı (şok, darbe, sıcaklık vb.) maksimum duyarsızlık gösteren ürünler, “duyarsız mühimmatlar” (LOVA) geliştirilmeye başlanmıştır. Yine aynı dönemlerde daha çevreye uyumlu ve geri dönüşümü özellikleri sağlayan yeniürünlerin geliştirilmesine başlanmıştır.

Roketler ve füze sistemlerinde “sıvı yakıtların kullanımı” 20. yy.’ın başlarındaki Goddard ve Siolkowski denemelerinden sonra önem kazanmıştır. Bu çalışmalar 1945’ten sonra ABD’de ve SSCB’de daha büyük bir ölçekte devam etmiştir. Ancak sıvı yakıtların kullanımı birkaç askeri uygulama ile sınırlı kalmıştır. Daha sonraki yıllarda sıvı yakıtların silah sistemlerinde kullanımı üzerinde çalışmalar devam etmiştir.[2]

2.3.Barutların Sınıflandırılması

Barutlar kimyasal-fiziksel özelliklerine katı - sıvı barutlar olarak ikiye ayrılırlar. Katı barutlar temel kimyasal içeriklerine göre gruplara ayrılabilir.

2.3.1. Katı Barutlar

Katı barutlar, silah – roket sistemlerinde ve gaz jeneratörlerinde kullanılmaktadır. Kullanım amaçlarına bağlı olarak farklı bileşenler ve formlarda çok farklı çeşitlerde tipleri vardır. Üretim teknolojilerine göre farklı şekillerde bulunabilmektedirler.

1. *Tek Bazlı Barutlar:* Ağırlıklı olarak plastikleştirilmiş nitroselülozlardan (genelde azot oranı %13.15) oluşturulmaktadır. Kompozisyonlarında dibütilfitalat gibi plastikleştiriciler, namlu alevini azaltmak ve işleme kolaylığını sağlamak için başka bazı katkıları içerirler. Eski tip barutlarda dinitrotoluen kullanılmıştır. Uygun raf ömrünü (depo kararlılığı) sağlayabilmek için difenilamin gibi stabilizörler kullanılmaktadır. Bu barutlara *pamuk barutları* da denir.

2. *Çift Bazlı Barutlar*: Plastikleştirilmiş nitroselülozlar eğer nitrogliserin gibi patlayıcı bir plastikleştirici içeriyorsa *çift bazlı barutlar* olarak adlandırılır. Kalan katkı malzemeler tek bazlı barutlar ile benzer özelliklerdedir. Her iki barut tipi de 0.5 ± 0.3 su içerir. Bu barutlara *Kordayt barutları* da denir.

3. *Üç bazlı barutlar*: Namlu erozyonunu azaltmak için bazı top sistemlerinde kullanılan *üç bazlı barutlar*, çift bazlı barutlara nitroguadinin eklenmesi durumunda oluşturulur. nitroguadinin yanarken, ortaya çok büyük miktarda gaz çıkmasına rağmen oluşan alevin sıcaklığı nispeten düşüktür ve bu namlunun ömrünü uzatır. Alev sıcaklığının düşük olmasından ötürü bu barutlara *soğuk barutlar* da denir. Bu barutlarda nitrogliserin yerine sıklıkla dietilen glykol ve bütanetrioltrinitrat gibi düşük ısı oluşturan diğer patlayıcı plastikleştiriciler kullanılır.

4. *Kompozit Barutlar*: Nitroselüloz tabanlı barutlardan farklı olarak, *heterojen ve kompozit barutlar* mevcuttur. Bu barutlar kristal oksitleyicilerin (ör: amonyum perklorat) ve/veya enerji sağlayıcıların polimerik bağlayıcılar ile (ör: RDX ve HMX) ağırlıkça %90 oranında karışımından oluşmaktadır.

5. *Kompozit çift bazlı barutlar*: Çift bazlı barutların kompozit barutlar ile karıştırılması sonucu elde edilen *Kompozit çift bazlı barutlar* mevcuttur.



Şekil 2.1. Bazı katı barutların görünümü

2.3.2. Sıvı Barutlar

Sıvı barutlar yakıt ve oksitleyici bir madde veya karışımdan oluşur. Katı yakıtlarda yanacak katı yanma odasında bulunurken, sıvı yakıtlar stok tankından yanma odasına enjekte edilir. Sıvı yakıtlar, roket sistemlerinde ve silahlarda ilk defa kullanılırken tek bir

malzemeden veya basit karışımlardan oluşurken günümüzde kullanılan yakıtlar yanma prosesini düzenleyen farklı katkı maddelerinin ilavesiyle daha karmaşık kompozisyonlarda bulunmaktadır. [1-4]

2.4.Yanma prosesi

Bir barut tanesinin yanma hızı verilen basınç ve sıcaklık altında parçalanma esnasında ortaya çıkan ısı ve üzerindeki sıcak gazlardan barutun yanma yüzeyine aktarılan ısı miktarına bağlıdır. [4]

Barutların yanma hızını belirleyen parametreler barut yoğunluğu, yanma yüzeyi, basınç, hacim ve kimyasal içerikten oluşmaktadır. Küçük kalibre silah sistemleri için, silahların küçük olmasından dolayı barut hacmi en önemli sınırlayıcı etkeni oluşturur. Yanma hızı ve dolayısıyla balistik performans barutların geometrisi ve kimyasal değişimleri ile sağlanır.

Yanma hızına göre barutları üç farklı sınıfa ayırmak mümkündür:

- i. Degresif veya Regresif yanan barut: Barut taneleri yandıkça yanma yüzeyi azalan barutlar. (Ör: Küresel, çubuk ve pul şeklindeki barutlar)
- ii. Nötral yanan barut: Yanma devam ettikçe yanma yüzeyi çok değişmeyen barutlar. (Ör: tek delikli barutlar)
- iii. Progresif yanan barut: Barut yandıkça yanma yüzeyi artan barutlar. (Ör: çok delikli ve rozet şeklindeki barutlar)

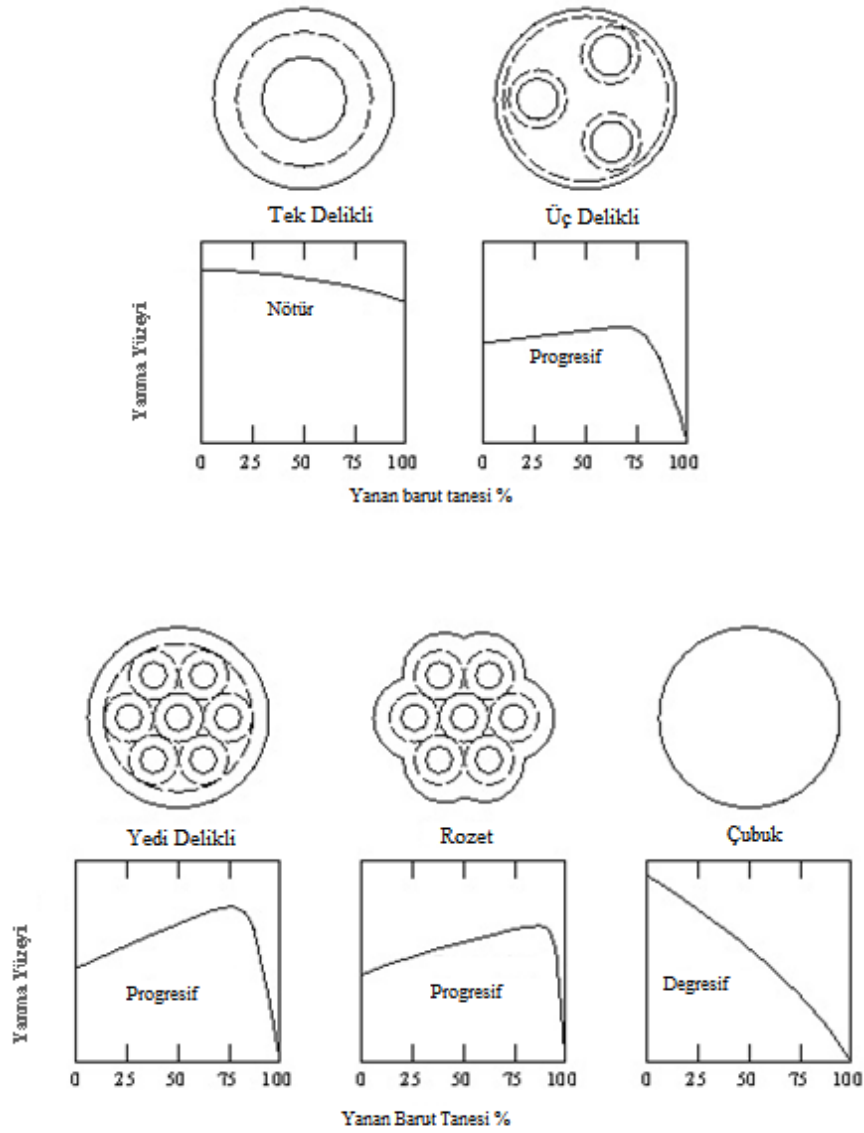
Barut tanelerinde yanma sürdükçe yanma yüzeyi azalır. Bu şekilde oluşan yanma olayı degresif/regresif yanma olarak adlandırılır. Küresel, çubuk ve pul şeklindeki barutlarda bu şekilde yanma görülür. [5]

Silindirik barutlarda yanma hızını ayarlamak için taneler üzerinde delikler açılarak yanma yüzeylerinin artırılması yoluna gidilir. Ateşleme ile birlikte barut bütün yüzeylerinden aynı anda yanmaya başlayacaktır ve zamanla barutun dış yüzeydeki alan küçülecek, eğer delikli ise iç bölgelerdeki deliklerdeki yüzey artacaktır. Bu şekilde nötral veya progresif yanma sağlanabilir.

Küçük kalibre silah barutlarında yanma hızını ayarlamak için uygulanan diğer yöntem olan kimyasal modifikasyon, yanma geciktirici olarak adlandırılan maddeler (DBF, Etil Santralit vb....) ile barut yüzeyinin kaplanması ile gerçekleştirilir. Kaplama operasyonu yanma geciktirici maddenin yüzeyine difüze edecek şekilde uygulanır, gerektiğinde madde bir solvent ile karıştırılır veya çözülür. Yanma geciktirici madde baruttan daha düşük enerji

seviyesine sahiptir ve böylece barutun ilk yanma hızını azaltır, daha kontrollü daha az degresif bir yanma sağlar. Ayrıca namlu erozyonunu azaltır, silaha ve kullanıcıya zarar gelme riskini azaltır. Küresel barutlarda da yanma hızı bu şekilde yanma geciktirici malzemeler (genelde DBF) ile yüzey kaplaması yapılarak ayarlanır. [6]

Ancak Küresel barutlarda yanma hızını ayarlamak için kaplama işlemi tek başına yeterli değildir. Farklı büyüklükteki barutların yüzey alanları farklı olacağından yanma hızları da farklı olacaktır. Bu durumu çözmek için üretim esnasında barut şarjları tanelendirme işleminden sonra eleme ile ebatlarına ayrılır. Daha sonra küçük ebat grupları toplam yüzey alanları ve dolayısıyla yanma hızları daha yüksek olması nedeniyle büyük ebatlılara göre daha yüksek oranda kaplanır. Bu işleme sağırlaştırma da denir.[7]



Şekil 2.2. Barut şeklinin progressiviteye etkisi.

2.5. Küresel Barut

Küresel barut nitroselülozun küreler halinde tanelendirilmesiyle elde edilen barut tipidir. Genellikle 5.56mm, 7.62mm, 12,7mm ve 20mm fişekleri gibi küçük kalibre silahlarda kullanılmaktadır, büyük kalibre silahlarda kullanımı çok sınırlıdır. Üretim esnasındaki işlemler sonucunda barutlar; küre, yassı küresel, elips ve düzleştirilmiş küre şeklinde bulunabilmektedir.

1930'lu yıllarda araştırmacı bir ilim adamı olarak OLIN firmasında çalışan Doktor Fred OLSEN, top ve hafif silah mühimmatında kullanılan barutların yanmasının, tane içindeki bir veya daha fazla sayıda delik ile kontrolü yerine, tane yüzeyinin kaplanmasıyla daha iyi bir yol olacağı görüşünden hareketle küresel barutu geliştirmiştir. 1936-1940 yıllarında, OLSEN ve çalışma arkadaşları tarafından küresel barut imali için bir metot geliştirmişlerdir. Bu barutun imalinde, stabilize edilmiş nitroselülozun, sulu bir süspansiyon halinde, içinde az miktarda difenilamin ilave edilmiş etil asetat bulunan, karıştırıcı bir kaba yüklenmesi suretiyle çalışılmaktadır. Suyun mevcudiyeti, etil asetatın nitroselülozu çözmesini engellemektedir. OLSEN'e göre, kalsiyum karbonat ilavesi ile tam olarak stabilize edilmemiş nitroselüloz kullanılabilir

Küresel barut için ilk patenti 1936 yılında almıştır. Bu patent, OLIN'in Küresel barut (BallPowder®) ile ilgili olarak sahip bulunduğu çok sayıda patentin ilkidir. Küresel barutun tarihçesinin incelenmesi, ekstrüzyonla barut imali teknolojisinin devrini tamamladığını ve küresel barut teknolojisinin, bütün dünyada bu eski metodun yerini aldığını göstermektedir.

Küresel barutun askeri sahada geniş ölçüde kullanımı ilk olarak II. Dünya savaşının ilk yıllarında, OLIN'in İngiliz Ordusunu desteklemek için Illinois'de bir tesis kurması ile başlamaktadır. Illinois'deki tesis, İngiltere için 18000 tonun üzerinde barut imal etmiştir. Küresel barut, bu süre içinde ABD ordusu tarafından da kabul edilmiştir.

Küresel barutun büyük ölçüde üretilmesi Kore savaşının gerçekleştiği dönemdir. Bu safhada Illinois'deki tesis yeniden büyük miktarlarda küresel barut imaline başlamış ve OLIN, ABD ordusu için, Wisconsin'de Badger Ordu Mühimmat Fabrikası'nda (BadgerArmyAmmunitionPlant) bir küresel barut tesisi kurmuştur.

1950'li yıllarda OLIN, ABD dışından da teklifler almıştır. İngiltere'de ICI, Almanya'da LiebenauChemie, Belçika'da PRB, Fransa'da SNPE ve Arjantin'de Arjantin Ordusu için tesisler inşa edilmiş ve lisans verilmiştir.

1950'lerin sonlarında ve 1960'larda, tane oluşturma prosesinin, mamul paletinin genişletilmesi için, daha büyük taneler temin edebilecek şekilde tadili ve Üretim ekonomisi bakımından, sürekli bir proses temini maksadıyla, önemli yatırımlar yapılmıştır. Bu iki husus, Illinois'deki pilot tesiste gerçekleştirilmiştir. Bunu müteakip OLIN, kendisi için, St. Marks'da geliştirilmiş yeni küresel barut teknolojisini kullanan diğer bir fabrika kurmuştur. 1970'lerin ortalarından başlamak üzere, bu proses, ilgili kuruluşlara lisanslı bir teknoloji olarak teklif edilmek üzere yeterli derecede olgunlaşmıştır. [1,4]

İspanyol GDELS-SBS firması Granada'da 1984 yılında küresel barut tesisi devreye almış ve geliştirdikleri kendi üretim patent ile üretim yapmaktadırlar. Firma bu patent ile 1990 İtalya'da tesis inşa etmiştir. [7,24]

2.6.Küresel Barut Üretim Prosesleri

Küresel barut üretimi genellikle küçük ve orta kalibre silah sistemleri için yapılmaktadır. Ürünler 250 – 1500 µ aralığında, küresel ve yassı küresel şekillerinde olmaktadır. Üretimin büyük bir bölümü su ortamında gerçekleştirilmesi diğer sistemlerden çok daha güvenli olmasını sağlamaktadır. Üretim sistemleri hem solventin (etil asetat) hem de uygunsuz barutun geri kazanımını sağlamaktadır. Küresel barut tanelerinin üzerine uygulanan yanma geciktirici (deterrent) malzemelerin kullanımı yanma sürecinin başlarındaki alev sıcaklığının düşürür ve böylece namlu erozyonunu azaltır.

Küresel barut,İspanyol prosesi, Badger prosesi ve Primex proseslerinden başta olmak üzere üç temel yöntemle üretilmektedir ve bu prosesler arasında küçük farklılıklar vardır.

2.6.1. BadgerProsesi:

Badgerprosesinde, şarj usulü (kesikli)çalışılmaktadır. Üretim hattı, yaş ve kuru hat olmak üzere iki kısma ayrılmıştır. Temel operasyonla aşağıdaki gibidir. Prosesin akım şeması, sayfa 13'te şekil 2.4'te verilmiştir.

1.Öğütme ve Ekstraksiyon:

Küresel barut imalinde kullanılacak ham madde kaynağı sadece tek bazlı eski barutlar ise, bunların bir ekstraksiyon prosesinden geçirilmesine ihtiyaç vardır. Bu proses, eski top barutundaki aşırı organik plastifiyanları veya yanma geciktirici maddeleri uzaklaştırır. Bu katkı maddeleri, %3-5 dibutilftalat ve %10'a kadar dinitrotoluendir. Bu katkı maddelerini ekstrakte etmek için, barut bir çekiçli değirmen ile su altında öğütülür ve solvent olarak benzen esaslı bir çözücü kullanılarak üç kademe ekstraksiyona tabi tutulur. Organik katkı maddeleri benzende çözünür, fakat nitroselüloz çözünmez. Sonra, barut sulu bir

süspansiyon halinde destilasyon kazanına sevk edilerek, benzen bakiyelerini baruttan uzaklaştırmak için, vakum altında destile edilir. Ekstraksiyon için kullanılan çözücü gerçekte, %89.5 benzen ve %10.5 etil asetatıdır. Benzen üç ekstraksiyonda kullanıldıktan sonra, geri kazanma kazanına sevk edilerek, yeniden kullanılmak üzere destile edilir. Yanma geciktirici maddeler boşaltılır ve yakılarak imha edilmek üzere toplanır.

2.Tane Oluşturma ve Sertleştirme:

Bu üretim kademesi, değişken hızlı bir karıştırıcı ve solvent buharlarının geri kazanılması için yoğunlaştırıcılı ve ısıtma ceketli bir kazanda yapılır. Yeni nitroselüloz kullanılacaksa, doğrudan nitroselüloz sulu süspansiyon halinde alınarak süzülür ve tartılır ya da ekstrakte edilmiş eski barutlar tartılır.

Şarj kazana yüklendiğinde, kaptaki su seviyesi ayarlanır ve kazan ağzından az miktarda kalsiyum karbonat ilave edilir. Kalsiyum karbonat, çözünme safhasında, nitroselülozdan açığa çıkacak olan asidi nötralize eder. Kalsiyum karbonat ilavesinden sonra çözücü etil asetat ilave edilir. Çözücü, küresel baruta uzun depolama ömrünü vermek üzere stabilizan olarak kullanılan difenilamini de içerir. Kazan, belirli bir süre için, belirlenmiş bir sıcaklığa ısıtılır. Bu süre içinde nitroselüloz etil asetatta çözünür ve ekmek hamuruna benzer bir lak meydana getirir. Lak viskozitesi ölçülür ve etil asetat/barut oranı vasıtasıyla kontrol edilir. İstenilen viskozite elde edildiğinde, kazana pompa vasıtasıyla bir koruyucu kolloid (kemik tutkalı) çözeltisi sevk edilir.

Bu kolloid karıştırıcınının lakın parçalamasına yardımcı olmak ve küreciklerin birbirine yapışmasını önlemek olmak üzere, iki görevi üstlenir. Lakın kürecikler halinde parçalanmaya başlamasından takriben 15 dakika sonra, kazana sodyum sülfat çözeltisi verilir. Tuz, kazandaki çözelti ile taneciklerin içindeki su arasında bir ozmotik basınç farkı meydana getirerek, suyun nitroselüloz lakından dışarı göç etmesine sebep olur. Küreciklerin suyunun bu şekilde uzaklaştırılması, yüksek yoğunlukta bir barut elde edilmesine imkan verir.

Lak, istenilen çapta, istenilen büyüklükte tanecikler halinde parçalandığında, karıştırıcı yavaşlatılır ve yağmur damlaları şeklindeki taneciklerin küre şekline yuvarlanması temin edilir. Bu şekillendirme periyodundan sonra, buhar açılarak destilasyona başlanır. Destilasyon safhası tamamlandığında, şarj pompa ile yıkama kazanına sevk edilir, yıkanır ve elenmek üzere, elek binasına basılır. Bu sertleştirme (tanelendirme) safhası, şarj başına takriben yaklaşık 14 saat sürer.

3.Yaş Eleme veya Ebatlandırma:

Sertleştirme prosesinden sonra, bütün tanelerin aynı büyüklükte elde edilmesi mümkün olmadığından, yaş eleme işleminde şarj, farklı tipte barutlarda kullanılmak üzere, farklı tane büyüklüklerine ayrılır. Çok büyük veya çok küçük taneler toplanarak, yeniden şekillendirilmek üzere, pompa ile tanelendirme binasına sevk edilir. Kullanılabilir tane grupları, tanklarda toplanarak, nitrogliserin kaplamada kullanılır.

4. Nitrogliserin ve Yaş Kaplama:

Bu proseste, belirli bir tane büyüklüğü aralığındaki barut, yaş eleme binasında tartılarak, pompa ile sulu bir süspansiyon halinde, kaplama binasındaki bir kazana sevk edilir. Kazandaki su seviyesi ayarlandıktan sonra, tank ısıtılır. Nitrogliserin- etil asetat karışımı, su ile beraber kazana verilir. Nitrogliserin tanenin içine nüfuz ederken, etil asetat belirli bir destilasyon süresi içinde destile edilir. Destilasyon tamamlandıktan sonra, kazana belirli bir sıcaklıkta yanmayı geciktirici madde olarak dibutilftalat ilave edilir ve belirli bir süre ısıtılır. Isıl işlem tamamlandıktan sonra, şarj soğutulur, yıkama kazanına boşaltılır. Yıkamadan sonra, şarj valsleme ve su ayırma binasına sevk edilir. Toplam kaplama süresi, işlenen barutun tipine bağlı olarak, 24 - 30 saattir.

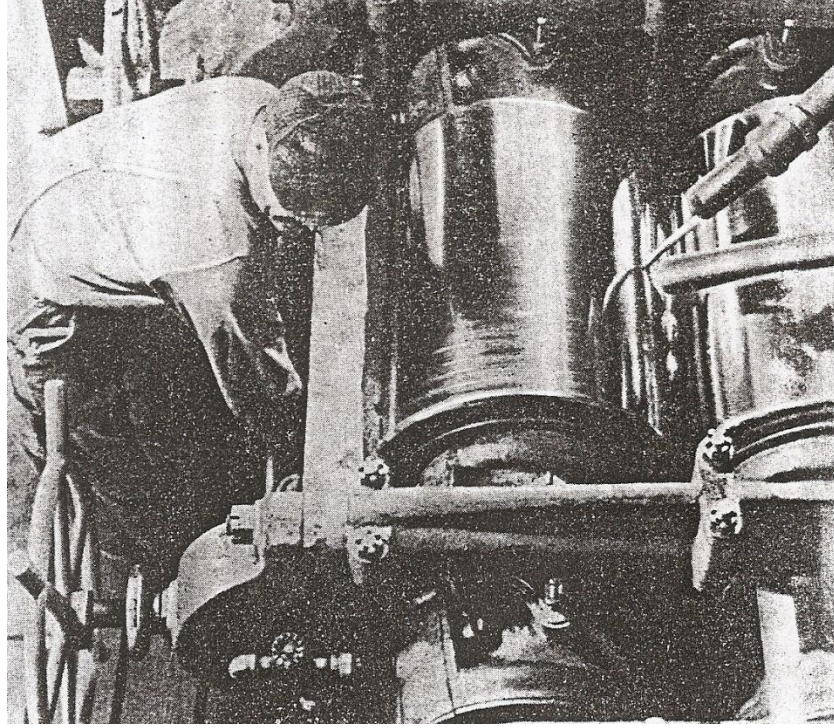
Bu operasyon 3 vardiya halinde çalışır. Operatörler, nitrogliserin dahil, bütün maddelerin ilavesi, kaplama safhalarının kontrolü, hazırlanan şarjların valsleme operasyonuna sevkinden sorumludur.

5. Valsleme ve Su Ayırma Operasyonu:

Kaplamadan sonra, bazı barut cinsleri ihtiyaca göre barutun yanma yüzeyinin artırılması için iki silindir arasından geçirilmesi işlemine valsleme denir. Valslemede, barut taneleri barut yoğun sulusüspansiyon halinde, parlak yüzeyli iki vals arasından geçirilecek şekilde beslenir. Bu işlemden sonra barutun rutubeti santrifüj ile %6'ya düşürülebilir. Hem valslenmiş, hem de valslenmemiş barutların suyu aynı şekilde ayrılır. Daha sonra barut kuru hat operasyonlarında kullanılmak üzere yaş barut bekleme kısmına gönderilir. Şekil 2.3'de Olin fabrikasında çekilmiş bir küresel barut valsleme operasyonu görülmektedir.

6.Kurutma:

Kurutma prosesi, kuru hattın ilk operasyonudur. Barut, bir bunkerden, tepsilere serilerek, büyük bir rafa yerleştirilir. Kuru hava üflenerek, barutun rutubeti takriben %1'e düşene kadar kurutulur.



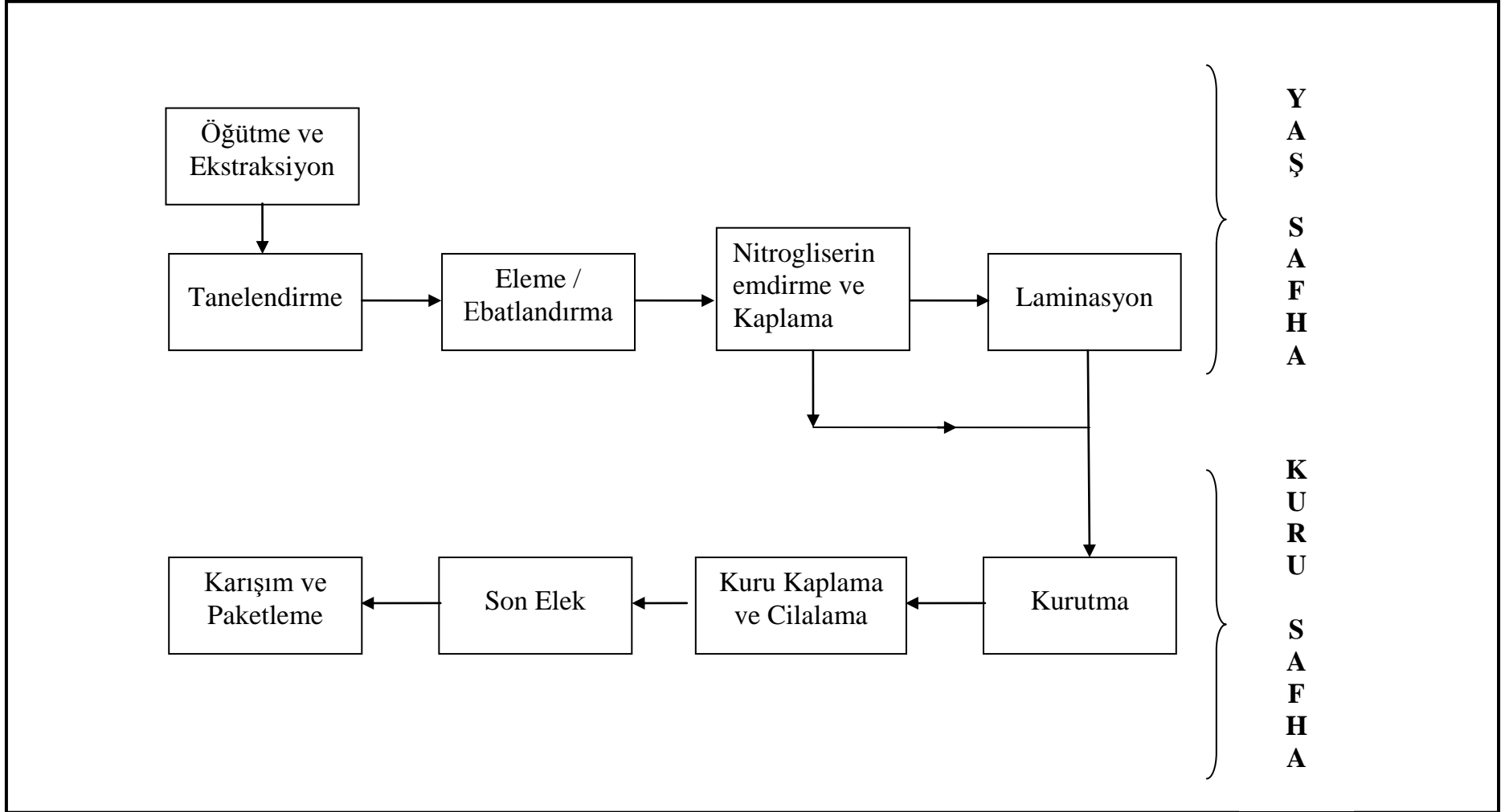
Şekil 2.3. Valsleme operasyonunun genel görünümü (Olin Fabrikası).

7.Cilalama ve Kuru Kaplama:

Bu operasyonda barut kaplama kazanına aktarılarak ve grafitle cilalanır. Bu operasyonda, barutun rutubeti de, kuru ise su ilave edilmek veya rutubetli ise davulun ceketine sıcak su verilerek ısıtılmak suretiyle ayarlanır. İhtiyaca göre yüzey kaplama işlem potasyum nitrat, dinitrotoluen, kalay dioksit ve diğer malzemelerin alkollü karışımları ile balistik modifikasyonlar sağlanabilir. Cilalama işlemi tamamlandığında, barut tekrar nakil kaplarına alınarak, kuru elek binasına götürülür.

8.Kuru Eleme ve Karışım:

Barut, grafitin aşırısı, toz veya yaş elemenden sonraki işlemler esnasında karışabilecek yabancı maddelerin ayrılması için, kuru eleme işlem uygulanır. Bu elekler, yaş elemeye kullanılanlara benzer, standart, çift çerçeveli sarsıntılı eleme tezgahlarıdır. Bu işlemden sonra teslimatı yapılacak kafelelerin tamamının aynı özellikte olması için döner kazanlarla karıştırma (homojenizasyon) yapılır.



Şekil 2.4. Badger Prosesi Üretim Akım Şeması

2.6.2. Primex(Olin) Prosesi:

Primex'de uygulanan proses, yukarıda anlatılan Badger prosesinden tanelerin lak kesme metodu ile şekillendirilmesi ve kuru hattın otomatik olması bakımından farklılık göstermektedir. Prosesin akım şeması, 18. sayfada şekil 2.6'de verilmiştir.

1. Lak Hazırlama:

Lak hazırlama operasyonunda, sulu nitroselüloz etil asetatla karıştırılarak, hamur kıvamında, kalın bir lak haline getirilmektedir. Prosesin nitrogliserin ilavesinden önceki kısmı tek bazlı sonraki kısmı ise çift fazlı kısım olarak isimlendirilmektedir.

Lak hazırlamada yeni nitroselüloz yerine, eski barutlardan geri kazanılmış nitroselüloz kullanılabilir.

2. Likör Hazırlama:

Proseste kullanılan, koruyucu kolloid, sodyum sülfat ve köpük kesiciler likör hazırlama tankında suda çözülür. Likör, süspansiyon halindeki küresel barut taneleri için taşıyıcı ortamdır. Kontinü tane oluşturma prosesinin sonunda likör baruttan ayrılarak, sirkülasyona tabi tutulur. Sirkülasyondaki likör içeriğinin sabit tutulması için, likör hazırlama tankından, taze likör ilave edilir.

3. Lak Kesme:

Lak hazırlama tesisinde hazırlanan hamur, salyangozlu pompa ile bir filtre bataryasına sevk edilerek, içerdiği çözünmemiş nitroselüloz ve yabancı cisimler ayrılır. Pasta, tezgahının kalıp deliklerinden basılırken, sabit bir hızla kesme 8 ağızlı bir bıçakla kesilir. Bu esnada bıçağa likör hazırlama tankından sevk edilen, koruyucu kolloid içeren çözelti ilave edilerek kesme operasyonu ile elde edilen silindirik taneciklerin birbirine yapışmaması sağlanır. Daha sonra taneler şekillendirme ünitesine geçer.

Farklı tane büyüklüğünde barutların üretimi için, farklı delik çapında kalıplar kullanılmaktadır. Kesme operasyonunda lak sıcaklığı takriben 60 °C'de tutulur. Isıtma, borular üzerindeki sıcak su ceketleri ile temin edilmektedir.

Kesme metodu ile barut tane büyüklüğünün diğer tanelendirme yöntemine göre daha dar bir aralıkta tutulması sağlanmaktadır. Tane büyüklüğü, lak besleme hızının ve bıçak devir sayısının değiştirilmesiyle ayarlanır. BADGER prosesinde, bilhassa büyük tane ölçülerinin elde edilmesinin güç olduğu, iri barutlar için PRIMEX prosesi daha tercih edilen bir prosestir.

4. Şekillendirme:

Lak kesme operasyonunda kesilen, silindir şeklindeki barut taneciklerin küre şeklini alması için, yaklaşık 400 m uzunluğundaki bir boru bataryası içinde sabit basınçta su ile hareket ettirilir. (Şekil2.5) Prosesin sürekli olması bakımından, bu ünite içinde şekillendirme öngörülmüştür. Çek Cumhuriyetinde yapılan üretimde boru ile şekillendirme yerine, kesilen silindirik taneciklere, destilasyon kazanında karıştırılması ile küre şekli verilir.



Şekil 2.5.Şekillendirme (boru demeti) ünitesi.

5. Destilasyon (Sertleştirme):

Şekillendirilen taneler, karıştırıcıdestilasyon kazanlarına gelir. Etil asetat buharlaştırılarak uzaklaştırılırken, barut taneciklerinin sertleşmesi sağlanır. Destilasyon esnasında sıcaklık kademeli olarak yükseltilir. Kullanılan etil asetatın yaklaşık %97'si geri kazanılır.

Tesiste destilasyon esnasında köpürme olmaması için, likör hazırlama safhasında köpük kesici olarak silikon emülsiyonu kullanılır.

6.Yıkama ve Yaş Eleme:

Granülatörde sertleştirilen barut tanecikleri, bir yıkama eleğinde bünyesindeki çözeltiden (likör) ayrılır böylece koruyucu kolloid ile tuzun giderilmesi için yıkanır.

Elekte ayrılan çözelti, likör toplama kazanına geçer. Yıkanan barut taneleri eleklerle tane büyüklüğüne göre sınıflandırılır. Eleklerden çıkan barutlar, tane büyüklüğüne göre, ayrı ayrı toplama kazanlarında toplanır.

7.Nitrogliserin Emdirme ve Dibutilftalat Kaplama:

Barut piknometre baskülde tartılarak, kaplama kazanına alınır. 50/50'lik nitrogliserin- etil asetat karışımı, depolama mahallinde tartılarak, su enjektörü ile kazana sevk edilir. Nitrogliserin emdirme işleminden hemen sonra, taneler dibütilftalat ile kaplanır. Etil asetat destile edilerek ayrılır.

8.Valsleme ve Santrifüj:

Kaplama işleminden çıkan barut bir yıkama tankında yıkandıktan sonra, vals besleme tanklarına alınır. Barut buradan kalın bir süspansiyon halinde valsere beslenir. Valsten geçen barut taneleri, toplama tanklarında toplanır. Tane kalınlığı, vals başında kumpas ile kontrol edilir. Gerektiğinde, tane kalınlığına müdahale edilmek üzere, vals aralıkları ayarlanır.

Barut, toplama tankından pompa vasıtasıyla santrifüje sevk edilerek, suyundan ayrılır. Küçük tesisler için santrifüj kullanılmasına gerek olmadığı ifade edilmektedir.

9.Grafit İlavesi:

Santrifüjden çıkan süzölmüş barut, bir salyangozlu konveyör ile kurutma tesisine sevk edilirken, bir grafit dozlama tertibatı ile gerekli miktarda grafit verilir. Barut, bir bantlı terazi üzerinden tartılarak, kurutma tesisine beslenir.

10.Kurutma ve Ön Karışım:

Kurutuma arka arkaya iki kurutucuda yapılmaktadır. Kurutucular, titreşimli tipte olup, barut tabakası devamlı hareket halinde bulunmakta (yarı-akışkan yatak) ve sıcak hava ile çok iyi bir temas temin edilmektedir. Yatak sıcaklıkları ve titreşim frekansı, her barut cinsi için farklıdır.

Kurutmadan çıkan, %1'den daha az rutubet ihtiva eden barut, sıcaklığının düşürülmesi için bir soğutucuya geçer ve soğuk hava üflenerek soğutulur.

Kurutma tesisinden çıkan barut ön karışıma sevk edilir. Karışım 800 - 900 kg halinde davul adı verilen döner kazanlarda yapılmaktadır.

11. Kuru kaplama:

Bazı barutlarda ihtiyaç duyulması üzerine, alev azaltıcı olarak tuz kaplama yapılmaktadır. Kaplama için aynı ön karışımla aynı kazanın kullanılması mümkündür. Barut tanelerine kaplanacak potasyum nitrat, izopropil alkol ile ıslatılmış halde, küreli değirmende öğütülür. Tane büyüklüğü 8 - 10 mikron olmalıdır. Öğütme süresi takriben 24 saattir.

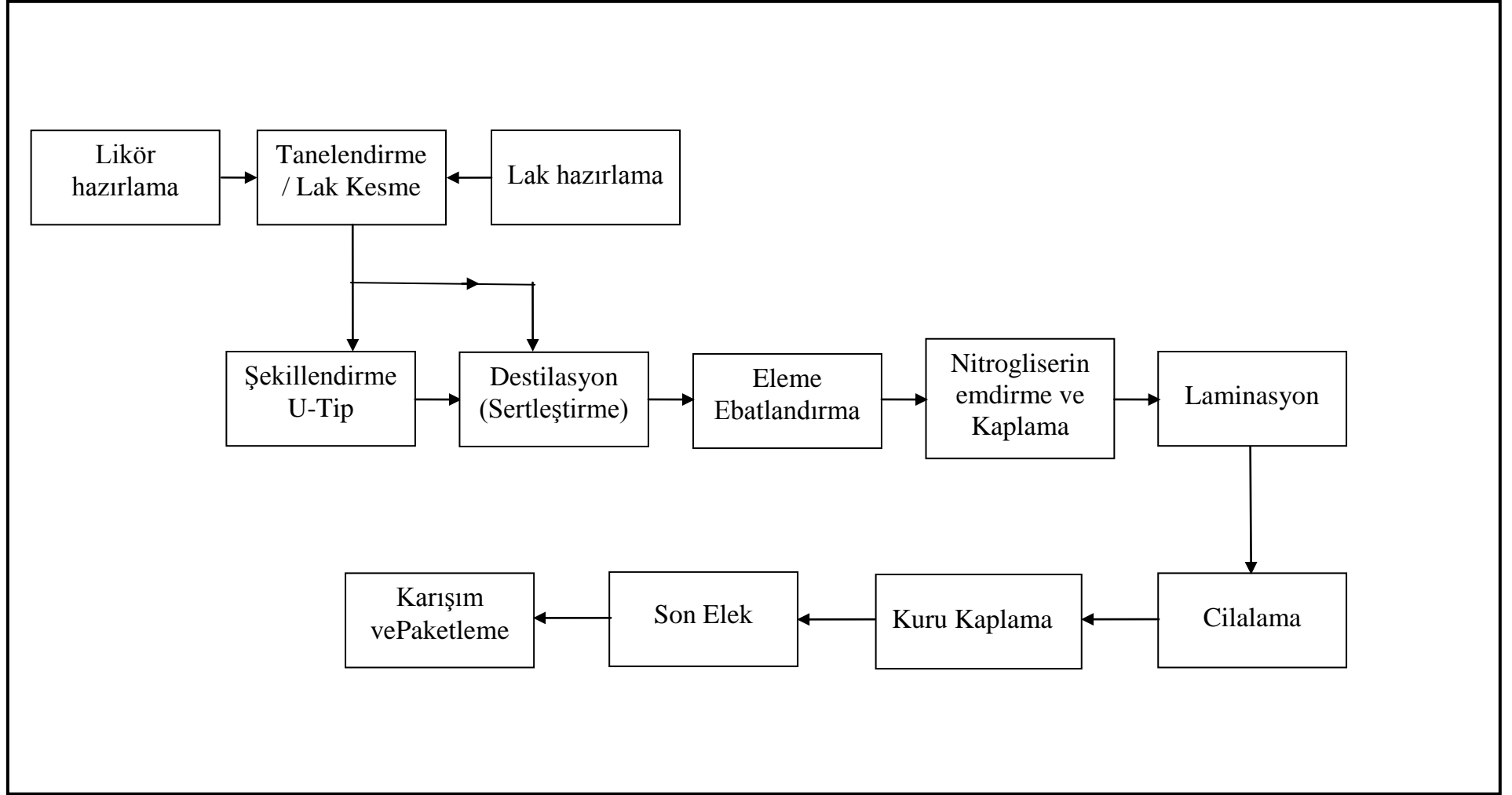
12. Kuru Eleme:

Kuru elemeden maksat, grafitin fazlası ve yabancı maddelerin baruttan ayrılmasıdır. Şarjdan numune alınarak laboratuvara gönderilir. Şarj mukavva püsüslerle alınarak, son karışımda kullanılmak üzere ambara gönderilir.

13. Son Karışım ve Ambalaj:

Kuru elemeden sonra alınan numunelerle atış yapılır. Atış neticelerine göre bir deneme karışımı hazırlanır.

Buna göre, hangi şarjların bir imalat kfilesi halinde karıştırılacağı kararlaştırılır. Belirlenen şarjlara ait püsüsler davulda karıştırılır. Karışımı yapılan barut, sevkiyat püsüslerine alınır. Kfileden, analiz ve atış için numune alınır. [1,4]



Şekil 2.6. Primex Prosesi Üretim Akım Şeması

2.6.3. İspanyol (GDELS-SBS) Üretim Prosesi:

İspanyol Küresel Barut Üretim Prosesi Badgerprosesindeki gibi şarj usullü (kesikli) sistemle, yaş ve kuru safhadan oluşan iki aşamadan oluşmaktadır. Prosesin en temel farklılığı diğer proseslerde sonradan baruta emdirilen Nitrogliserinin, doğrudan üretimde kullanılacak Nitroselüloza emdirilmesi ve barut çift bazlı kürecik şeklinde elde edilmesidir. MKE Barut Fabrikası küresel barut üretiminde bu prosesi kullanmaktadır. Prosesin akım şeması 22. sayfada şekil 2.7’de gösterilmiştir.

1.NS – NG Pastasının hazırlanması:

Nitrogliserin genelde değişken hızlı bir karıştırıcı ve ısıtma ceketli bir kazanda yapılır. Bu proseste Nitroselülozun jelatinize olmaması için operasyonun çözücü olamadan gerçekleşmesi, dolayısıyla Nitrogliserinin sulu olarak taşınması gerekmektedir. %30 rutubetli Nitroselüloza kuru miktarı üzerinden istenilen oranda belirli bir sıcaklık programı altında nitrogliserin emdirilir. Böylece NS-NG pastası içindeki nitrogliserinin darbe hassasiyeti ile infilak etme riski ortadan kalkacak ve nitrogliserin karayolu ile güvenli bir şekilde transfer edilebilecektir.

2.Tanelendirme :

Bu üretim kademesi, değişken hızlı bir karıştırıcı, solvent buharlarının geri kazanılması için yoğunlaştırıcı ve ısıtma ceketli bir kazanda yapılır. Bu sistemde istenmeyen ebatlarda tanelenmiş ve kaplanmamış barutların sisteme geri kazandırılması mümkündür.

Kazana oranları hesaplanarak NS-NG pastası, ilave nitroselüloz ve geri kazandırılan ham barut tartılarak alınır. Etil asetat (organik çözücü) ve difenilamin (stabilizatör) karışımı tanka eklenir ve su seviyesi ayarlanır. Aktif hammaddeler hamur haline gelinceye kadar olmuş bir kütle oluşuncaya kadar operasyona devam edilir. Jelatinizasyon operasyonu istenildiği şekilde gerçekleşmemiş ise, bu NS karakteristiğinden veya etil asetatın yeterli miktarda alınmamasından kaynaklanabilir. Bu durumda etil asetat ilave edilir ve karıştırma süresi arttırılır.

Jelatinizasyon işlemi bittikten ve 60 °C sıcaklık sağlandıktan sonra koruma işlemine geçilir. Bu işlemde hem ortam önceki işlemde hamur haline getirilen ürünü parçalamak, hem de elde edilen taneciklerin birbirine yapışmasını engellemek için koruyucu kolloidolar eklenir. Daha önce hazırlanmış sulu arap sakızı çözeltisi tankına boşaltılır. Bu aşamada tam küresel olmasa da parçalanmış tanecikler elde edilir. Bu sırada devir hızı

artırılır. Arap sakızı taneciklerin bünyesine girmemektedir. Doğal bir maddedir ve yıkama ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır.

Arap sakızı ilavesinden sonra kütle parçalanmaya ve tanecikler oluşmaya başlamıştır. 30 dakika sonra ortama taneciklerin içindeki suyu uzaklaştırmak için sodyum sülfat eklenir ve böylece dehidrasyon operasyonu başlamış olur. Sodyum sülfat zamanda parçalanmış taneciklerin küresel forma dönüşmesinde de etken olacaktır. Normalde 4 saat karışım için yeterlidir. Sodyum sülfat miktarı az olduğu takdirde, taneler daha gözenekli bir yapıya sahip olur ve yoğunluk azalır. Sodyum sülfat oranını artırarak barut tanelerinin içinden daha fazla su ekstrakte edileceği için daha az gözenekli ve daha yoğun taneler elde edilir. Dehidrasyon operasyonu sırasında destilasyona geçmeden önce köpürmeyi önlemek için gerekirse antifoam (kopuk kesici) ilave edilir.

Destilasyona işlemdeki amaç barut taneleri sertleşip son halini alırken etil asetatı geri kazanmaktır. Etil asetat – su karışımının kaynama sıcaklığı dikkate alınarak kademeli artış gösteren bir sıcaklık programı ile ısıtma yapılır. Soğutma kolonlarından geri kazanılan etil asetat dekantörde bekletilir. Yoğunluk farkından su altta etil asetat üstte toplanarak iki faz oluşturur. Su tankın altından atılarak etil asetatın geri kazanılır. Geri kazanılan etil asetat içinde %5 kadar su kalmış olabilir.

İşlem sonunda reaktör soğutmaya alınır ve barut tanelerinin yıkama tankına sevk edilir.

3.Yas Eleme :

Eleme operasyonunun amacı taneleri, çaplarına göre sınıflandırmaktır. Farklı boyutlardaki her tane, farklı işlemlere tabi tutulacağından işlem gereklidir. Tanelendirme reaktöründen alınan ve yıkama işlemi tamamlanan karışıma elemeyi kolaylaştırmak için bekleme tankında Sodyum Lauryl Sülfat eklenir. (1 g/l)

4.Yas Kaplama :

Yıkama işlemi tamamlanan ve bekleme tankına alınan tanecikler yanma hızını düzenlemek için dibütilftalat ile kaplanır. 80 °C'de ve 8-9 saat süren bu operasyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir. Taneler piknometrik tanklar ile tartılır. Barutlar üretilmesi planlanan barut cinsine ve kaplanan barut ebadına göre farklı oranlarda kaplanır. İşlem yaklaşık 8-9saat sürer.

5.Laminasyon (Valsleme)

Bu operasyondaki amaç istenilen hız değerinin elde edilmesini sağlamaktır, barut tiplerine ve ebadına göre ihtiyaç görülürse uygulanır. Bu da barut hacmi azaltılarak ve yanma yüzeyini arttırılarak ile mümkün olmaktadır. Laminasyonoperasyonu barutların iki silindir arasından geçecek şekilde barut yoğun olarak su ile transferi ile gerçekleştirilir. Silindirler arasındaki açıklık genişten dara gidecek şekilde düzenlenir ve istenilen oranda ayarlanır.

Böylece yaş safha işlemleri tamamlanır. Barutlar kuru safhaya sevk edilmek üzere süzülmesi için süzgeçli konteynırlarda bekletilir.

6. Ön Cilalama ve Kurutma

Ön cilalama operasyonun amacı baruta iletkenlik sağlamak ve barutun statik elektriğini uzaklaştırmaktır. Barut kaplama kazanına aktarılarak ve grafitle cilalanır. Barut tipine ve ihtiyaca göre kurutma işleminden önce veya sonra gerçekleştirilir.

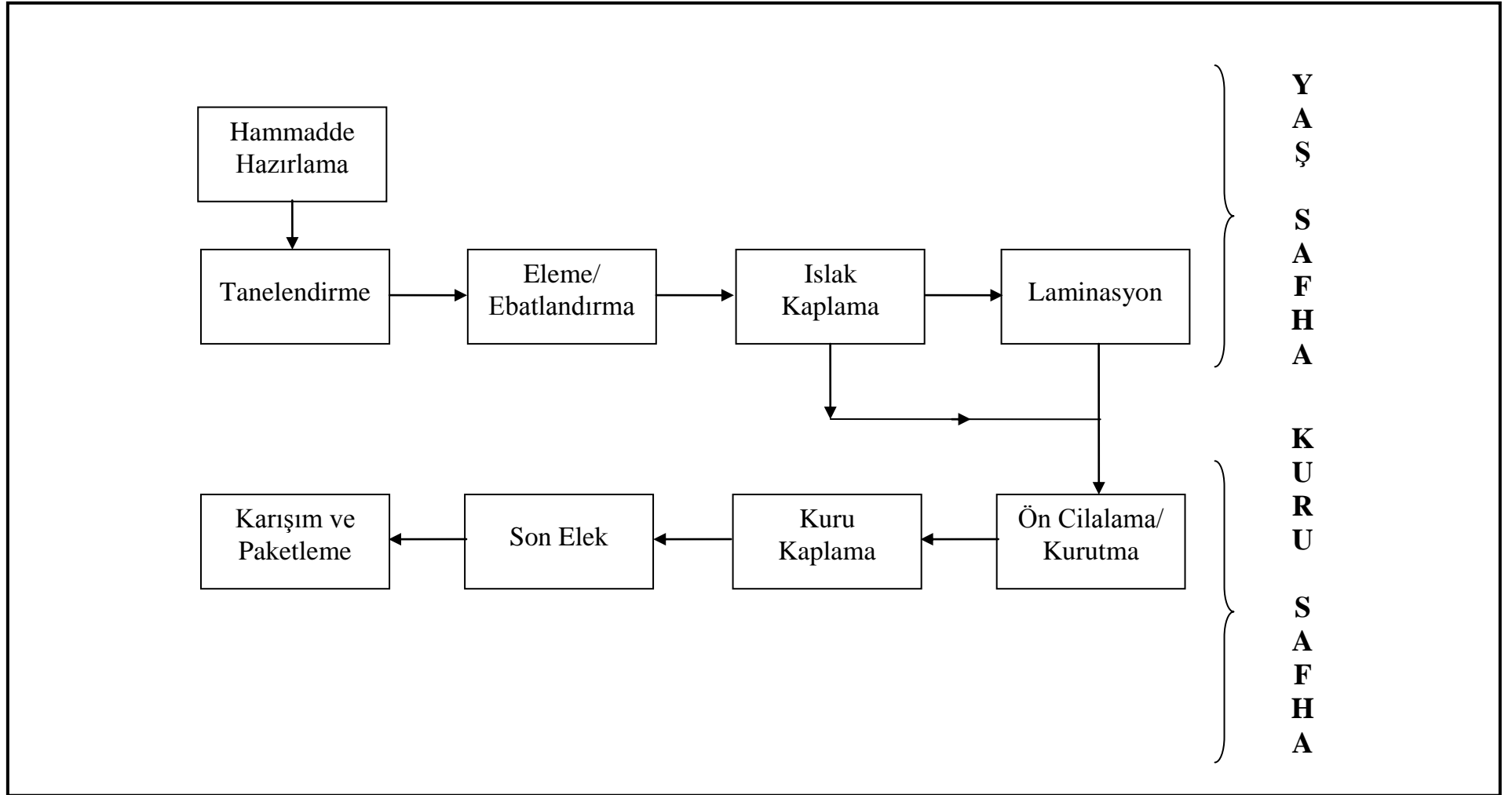
Kurutma işlemi barutların içlerinden kuru hava üflendiği teknelerde gerçekleştirilir. Operasyon barut cinsine göre 3 ile 24 saat arasında değişmektedir. Barutun rutubeti %1'e getirildiğinde işlem sonlandırılır.

7.Kuru Kaplama

Kuru kaplama için ısıtma ceketli ve 500 kg kapasiteli davul kullanılmaktadır. Bu proseste barut cinsine ve ihtiyaca göre modifiye edici maddeler ile yanma alevini azaltma, barut oksidasyonu ve yanma hızının düzenlenmesi gibi iyileştirmeler sağlanmaktadır. Ayrıca statik elektriğin uzaklaştırılması için gerekli son cilalama grafit ile bu aşamada gerçekleştirilir. Yine barutun son rutubeti burada ayarlanır.

8.Kuru Eleme ve Karışım

Barut, grafitin aşırısı, toz veya tanelendirmede oluşan şartname dışı iri barutlar ve yaş elemenden sonraki işlemler esnasında karışabilecek yabancı maddelerin ayrılması için, kuru eleme işlem uygulanır. Elekler barut türüne göre değişmektedir. Bu elekler, yaş elemeye kullanılanlara benzer, standart, çift çerçevesiz sarsıntılı eleme tezgahlarıdır. Bu işlemden sonra teslimatı yapılacak kafilelerin tamamının aynı özellikte olması için döner kazanlarla karıştırma (homojenizasyon) yapılır. [7]



Şekil 2.7 İspanyol Üretim Proses Akım Şeması

2.7. Küresel Barutun Avantajları:

Küresel barutun aşağıdaki bakımlardan avantajları kısaca incelenmektedir:

Kullanıcı Bakımından:

Aynı kullanım alanına ve özelliklere sahip küresel barut ve ekstrüzyon usulü ile imal edilen silindirik barutun kıyaslandığı aşağıdaki belirtilen birçok özelliği sayesinde küresel barut tercih edilmektedir. Bu özellikler:

- Fonksiyon: Küresel barutun yanması daha temizdir. Barut gazı ile çalışan modern otomatik ve yarı otomatik silahlarda, küresel barut ve IMR (Improved Military Rifle) tipi ekstrüzyon barutların meydana getirdiği kirlenme, ABD ordusu tarafından araştırılmış ve raporlandırılmıştır.
- Namlu Ömrü: Küresel barut ile imla edilen mühimmatın kullanılması halindeki tipik namlu ömrü, ekstrüzyon barut ile imla edilmiş mühimmata göre 1.5 - 3 defa daha fazladır. Bazı ekstrem hallerde, orta kalibreli silahlarda 10 defa daha yüksek atım sayılarına erişilebilmektedir. Namlu ömründeki artma, Küresel barutun yanmasının kimyasal kontrolü ile temin edilmektedir. Yanmanın kimyasal kontrolü, barutun progresif olarak ve özellikle balistik çevrimin kritik olan başlangıç safhalarında düşük alev sıcaklığı ile yanmasına imkan vermektedir

Barut Üreticisi Bakımından:

Küresel barut, küçük ve orta kalibreli, askeri mühimmatta, askeri tatbikat dışındaki tatbikat alanlarında, av, tabanca ve yivli av tüfeği fişeklerinde kullanılmaktadır. Küresel barut prosesi, aşağıdaki bakımlardan, barut imalatçıları tarafından tercih edilmektedir:

- Emniyet: Küresel barut imalat prosesi, emniyetlidir. Küresel barut, kurutma, cilalama ve karışım safhalarına kadar, su altında imal edilmekte ve depolanmaktadır. Su altındaki küresel barut ne yanıcı, ne de patlayıcı değildir.
- Maliyet: Maliyet açısından birden fazla madde ile değerlendirilebiliriz.
 - Küresel barut prosesi, nitroselülozun geri kazanılmasına ve elde edilen geri kazanılmış nitroselülozun, herhangi bir oranda proseste kullanılmasına imkan verir. Küresel barut prosesi, ekstrüzyon barut prosesinde meydana gelen, sınırlı bir miktarda standart dışı barutun kullanılmasına da müsaittir.

- Proseste kullanılan solventler, %98'den daha yüksek bir etkinlikle geri kazanılır ve proseste yeniden kullanılır. İmalat masraflarındaki önemli tasarruflara ilave olarak, çevre kirlenmesini önleyici tedbirler bakımından da, tasarruf temin edilir.
- Operasyonların büyük bir kısmının su altında olması, ard arda yapılan işlemlerin ekstrüzyonlu sistemlere göre birbirine daha yakın mesafelerde güvenle yapılmasını sağlar. Bu durum transfer, arazi ve inşaat giderlerinde tasarruf sağlar.
- İşçilik Maliyetleri: Küresel barut prosesi, üretimin büyük bir çoğunluğunun su altında olması nedeniyle otomasyona daha uygundur. Ayrıca yine üretimin büyük bir çoğunluğunun sulu olması nedeniyle transfer işlemlerinin insan gücü gerektirmeden pompa vasıtası ile gerçekleştirilebilir. Bu sebeplerden ötürü işçiliğe dayalı tipik ekstrüzyon barut tesisine göre işçilik masraflarında önemli bir azalma temin edilir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

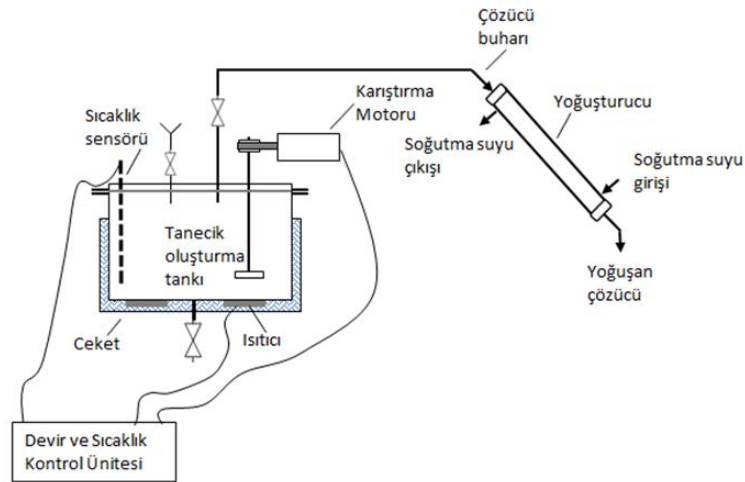
3.1. Partikül hazırlama deneylerinin yapılması

Bu deneysel çalışmada İspanyolprosesinde tanelendirme için takip edilen prosedürün pilot ölçekli bir reaktörde farklı formülasyonlar ve işletme parametreleri denenerek partiküllerin küreselliğinin artırılması ve mevcut hammaddelere alternatiflerin bulunması hedeflenmiştir. Yapılan deneylerde badger ve primex proseslerinde olduğu gibi tane oluşumunda nitroglicerinin kullanılmadan gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde kullanılan tanelendirme ünitesinin fotoğrafı Şekil3.1’de, aynı cihazın şematik çizimi ise Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1.Labaratuvarboyutlu Tanelendirme/Kaplama cihazının fotoğrafı



Şekil 3.2. Labaratuvarboyutlu Tanelendirme /Kaplama cihazının şematik görünümü

Şekil 3.2’de gösterilen tanecik oluşturma tankındaki ceket içerisinde ısı kaybını önleyici yalıtım malzemesi bulunmaktadır. PT 100 tipi bir sıcaklık sensörü ile algılanan tanktaki sıcaklık verisi, kontrol ünitesinde değerlendirilmektedir. Kontrol ünitesi, tank tabanı ve ceket arasındaki disk şeklindeki elektrikli ısıtıcıyı devreye sokup kumanda ederek çözelti sıcaklığını set edilen değere çıkartmaktadır. Aynı ünite ile tanktaki karıştırma devri de 0 – 750 devir/dak.aralığında ayarlanabilmektedir. Bu cihaz Sinerji Elk. ve Mak. San. ve Tic. Ltd. Sti. tarafından SANTEZ proje bütçesinden alınmıştır.

A) Arap sakızı içeren formülasyonla yapılan çalışmalar:

Bu kısımda önce tanecik oluşturma ünitesini kullanarak, arap sakızı içeren bir formülasyonla deney yapıldı. Bu çalışmada 150 gr tek bazlı küresel barut üretilmesi planlanmıştır. Kullanılan maddeler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Arap sakızı içeren formülasyonla yapılan tanelendirme çalışmasında kullanılan hammaddeler

Hammadde	Kullanılan Miktar (gr)
Nitroselüloz (NS)	150
Etil Asetat	450
Difenilamin	2,00
Sodyum Sülfat	125
Arap Sakızı	9,75
Su	1350

Kullanılan malzemelerden NS MKE Barut Fabrikası’nın standart ürünü diğerleri ise MKE tarafından temin edilen barut üretiminde kullanılan ticari saflıkta ürünlerdir. Bu çalışma ile aşağıda bahsedilen gözlemleri yaparak sonraki deneylerin için önlemler aldık.

Deney sırasında 1 saat içinde yeterince jelleşme gözlemlenemedi. Jelleşmeyi temin amacıyla tanka 50 g Etil asetat ilave ettik. Etil asetat ilavesinden 30 dakika sonra jelleşme sağlandı. Daha sonra koruma safhası için Arap Sakızı ilave edildi. Koruma safhası için istenen parçalanma yaklaşık 1 saat içinde elde edildi. Dehidrasyon safhasında gerekli sodyum sülfat kullanıldı ve 1.5 saat içinde küreselleşme başladı.

Prosesin küçük ölçekte tekrarı olarak nitelendirilebilecek bu çalışma sonucunda, kullanılan laboratuvar boyutlu tanelendirmecihazının karıştırma ve ısıtma sistemlerinde düzeltmeleryaptırılması gerektiği görüldü, bu değişikliklerden sonra diğer deneylere geçildi.

B) PluronicF68 içerenformülasyonla yapılan çalışmalar:

Bu bölümdeki çalışmalarda, fabrikadaki proseste dağıtıcı ortamın temel bileşeni olarak kullanılan arap sakızı (acaciagum) yerine, polioksietilen-polioksipropilen blok kopolimerinin (ticari ismi: Pluronic) kullanılabilirliği araştırıldı.[8]

Arap sakızı çok sayıda farklı bileşen içermekle birlikte, ağırlıklı olarak iki bileşenden oluşmuştur. Ana bileşen bir polisakkarittir (molekül ağırlığı $\sim 0.25 \times 10^6$). İkincil bileşen ise daha yüksek molekül ağırlıklı ($\sim 2.5 \times 10^6$) hidrokspirolin'ce zengin bir glikoproteindir [9].

Pluronic'ın arap sakızına göre en önemli avantajı kimyasal yapısının belirli olması ve farklı molekül aralığı aralığında farklı tiplerinin ticari olarak satın alınabilmesidir [10]. Diğer taraftan arap sakızının bileşimi, acaciasenegal ve acaciaseyal ağaçlarının yetiştiği bölgedeki mevsimsel değişikliklere bağlı olduğu gibi, bölgeden bölgeye de değişmektedir. Tüm bunlar, çözücü buharlaştırma yöntemiyle nitroselüloz küresel partiküllerin elde edilmesinde, Pluronic kopolimerinin, arap sakızına göre daha kontrollü ürün elde edilmesinde önemli bir rol oynayabileceğini düşüncesiyle çalışmalar yapıldı.

Çözücü buharlaştırma tekniği kullanılarak parçacık elde edilmesi esasına dayalı olan bu araştırmada, A ve B olarak adlandırılan iki çözelti hazırlanmaktadır. Bunlardan A çözeltisinin bileşenleri; partikül haline getirilmesi amaçlanan nitroselüloz, çözücü (etil asetat) ve sudur. B çözeltisi ise dağıtıcı ortam olarak işlev görmektedir. B çözeltisinde bulunan pluronic (BASF, A.B.D.) ticari isimli non-iyonik yüzey aktif madde, bir blok kopolimer olup polioksietilen-polioksipropilen temellidir. Kimyasal formülü $(C_3H_6O.C_2H_4O)_x$ şeklindedir. Deneylerde kullanılan Pluronic F68' in ortalama molekül ağırlığı 8350'dir ve SANTEZ bütçesi ile temin edilmiştir. Pluronic sanayide dağıtıcı ortam ve emülsifiyer olarak kullanılmaktadır.

A ve B çözeltilerinden hangisinin diğerinin içerisine dökülerek dağıtıldığı hususu her deney için verilen prosedürde açıklanmıştır. Tüm deneyler sırasında, karışma ortamındaki çözücünün (etil asetat) oluşturulan taneciklerden uzaklaştırılması için, tank içindeki karışımın sıcaklığı belirli İspanyol üretim prosesinde yapılmakta olduğu şekilde kademeli olarak arttırılmıştır. Çözücünün buharlaştırılması amacıyla izlenen sıcaklık bilgileri

Çizelge3.2’de verilmiştir. Isıtmanın ardından karışım oda sıcaklığına ulaşana kadar tank soğumaya bırakılır.

Çizelge3.2. Tanelendirme tankı ısıtma profili

İşlem	Süre (dak)
Isıtma ve karıştırma (62 °C)	90
Destilasyon (Basamak 1) 62 °C - 73 °C	90
Destilasyon (Basamak 2) 73 °C - 76 °C	120
Destilasyon (Basamak 3) 76 °C - 95 °C	90
Destilasyon (Basamak 4) 95 °C - 98 °C	30

Farklı bileşimlerdeki A ve B çözeltileri ile beş farklı tanelendirme deneyi yapılmıştır. Bunların sonuçları en olumsuz olandan başlanarak aşağıda sıralanmıştır.

Deney No: 1 (PluronicF68 içerenformülasyonla)

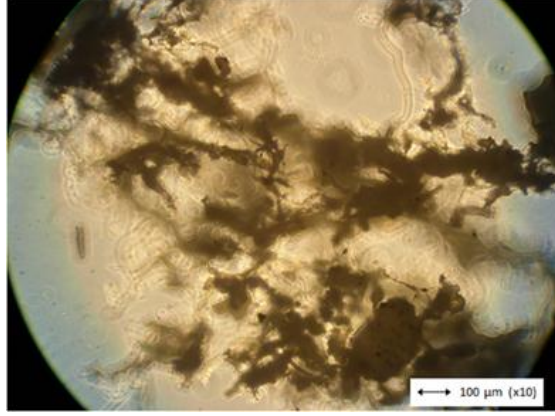
Çizelge 3.3.’de A çözeltisi için listelenen maddeler reaktör içerisinde karıştırılarak homojen ve jel yapısında bir karışım elde edilmeye çalışıldı.

Çizelge 3.3. Deney No 1 için A ve B çözeltisi bileşimleri

Çözelti A	Çözelti B
100 g Kuru nitroselüloz	1.5 g SDS
300 mL Etil Asetat	50 g Pluronic F68
500 mL Su	1100 mL Su

A çözeltisinde jelleşme istenilen düzeyde olmadı. Bununla beraber; Çizelge 3.3.’de bileşimi açıklanan B çözeltisi A çözeltisinin içerisine dökülüp, pervaneli karıştırıcıda 500 devir/dak hızla karıştırılarak deneye devam edildi. Bu sırada, A ve B karışımının sıcaklığı Çizelge3.2.’de verilen ısıtma profilinde gösterilen değerlere uyacak şekilde tanecik oluşturma tankı ısıtıldı. Tankta buharlaşan etil asetat çözücüsü, Şekil

3.2'dekiyoğuşturucudadamıtılarak uzaklaştırıldı. Deneyin sonunda, tankta bulunan malzeme alınarak kurutuldu. Şekil 3.3'de bu malzemenin optik mikroskop altındaki (10x) fotoğrafı verilmiştir. Görüldüğü gibi, küresel olmayan, topaklanmış yapıdaki nitroselüloz kümeleri elde edilmiştir.



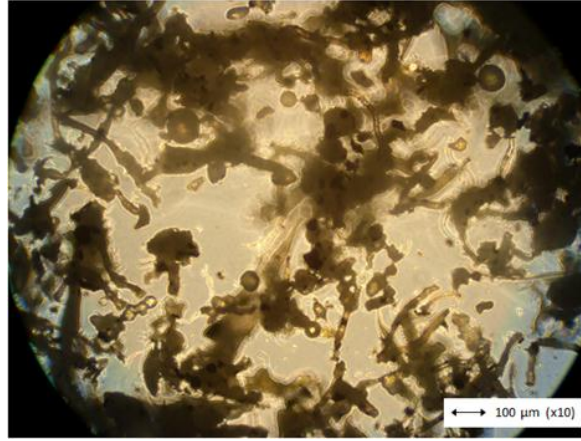
Şekil 3.3. Deney 1 sonucunda optik mikroskopta görüntülenen nitroselüloz malzeme

Deney No: 2 (PluronicF68 içerenformülasyonla)

Bu deneyde, Deney No 1' deki sıranın aksine, A çözeltisi B çözeltisinin içerisine dökülmüştür. A ve B çözeltilerinin bileşimi Çizelge 8 de verilmiştir. Tüm diğer işlemler Deney no 1'de açıklanan prosedüre uygun şekilde yürütülmüştür. Şekil 6 da bu malzemenin optik mikroskop altındaki fotoğrafı verilmiştir. Görüldüğü gibi, küresel olmayan, topaklanmış yapıdaki nitroselüloz kümeleri elde edilmiştir.

Çizelge3.4. Deney No 2 için A ve B çözeltisi bileşimleri

Çözelti A	Çözelti B
100 g Kuru nitroselüloz	0.5 g SDS
300 mL Etil Asetat	40 g Pluronic F68
200 mL Su	1100 mL Su



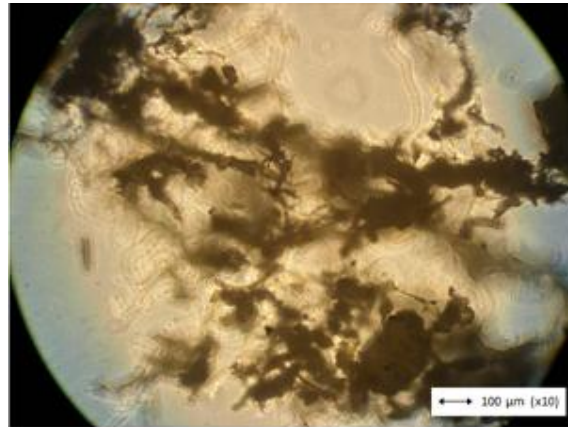
Şekil 3.4. Deney 2 sonucunda optik mikroskopta görüntülenennitroselüloz malzeme

Deney No: 3 (PluronicF68 içerenformülasyonla)

Bu deneyde de, Deney No 2' deki sıralama izlendive A çözeltisi B çözeltisinin içerisine döküldü. A ve B çözeltilerinin bileşimi Çizelge3.5'de verilmiştir. Tüm diğer işlemler Deney no 1'de açıklanan prosedüre uygun şekilde yürütüldü. Şekil 3.5'debu malzemenin optik mikroskop altındaki fotoğrafı verilmiştir. Görüldüğü gibi, küresel olmayan, topaklanmış yapıdaki nitroselüloz kümeleri elde edilmiştir.

Çizelge3.5. Deney No 3 için A ve B çözeltisi bileşimleri

Çözelti A	Çözelti B
100 g Kuru nitroselüloz	0.5 g SDS
200 mL Etil Asetat	40 g Pluronic F68
300 mL Su	1000 mL Su



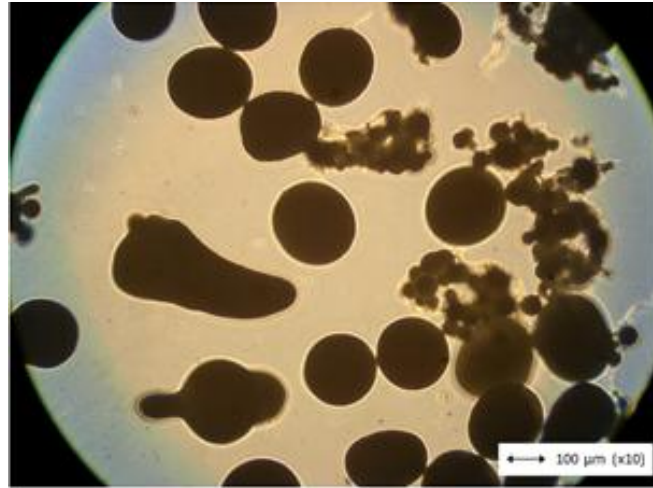
Şekil 3.5. Deney 3.sonucunda optik mikroskopta görüntülenenen nitroselüloz malzeme

Deney No: 4 (PluronicF68 içerenformülasyonla)

Bu deneyde de, A çözeltisi B çözeltisinin içerisine döküldü. A ve B çözeltilerinin bileşimi Çizelge3.6' da verilmiştir. Tüm diğer işlemler Deney no 1'de açıklanan prosedüre uygun şekilde yürütüldü. Şekil 3.6' da bu malzemenin optik mikroskop altındaki fotoğrafı verilmiştir. Görüldüğü gibi, nispeten küresel partiküllerini yanı sıra, topaklanmış yapıdaki nitroselüloz kümeleri elde edilmiştir.

Çizelge3.6. Deney No 4 için A ve B çözeltisi bileşimleri

Çözelti A	Çözelti B
100 g Kuru nitroselüloz	0.25 g SDS
250 mL Etil Asetat	20 g Pluronic F68
200 mL Su	700 mL Su



Şekil 3.6. Deney no 4sonucunda optik mikroskopta görüntülenen nitroselüloz malzeme

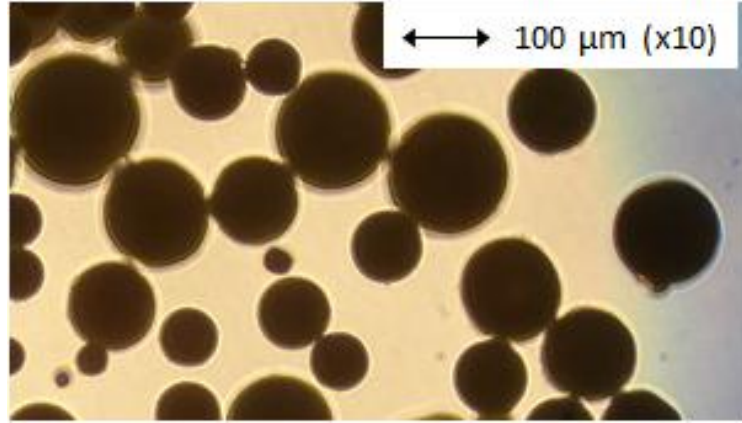
Deney No: 5 (PluronicF68 içerenformülasyonla)

Bu deneyde de, A çözeltisi B çözeltisinin içerisine dökülmüştür. A ve B çözeltilerinin bileşimi Çizelge3.7.' de verilmiştir. Tüm diğer işlemler Deney no 1'de açıklanan

prosedüreygun şekilde yürütülmüştür. Şekil 3.7.'de bu malzemenin optik mikroskop altındaki fotoğrafı verilmiştir.

Çizelge3.7. Deney No 5 için A ve B çözeltisi bileşimleri

Çözelti A	Çözelti B
100 g Kuru nitroselüloz	1.5 g SDS
300 mL Etil Asetat	50 g Pluronic F68
200 mL Su	1100 mL Su



Şekil 3.7. Deney 5 sonucunda optik mikroskopta görüntülenen nitroselüloz malzeme

Deney No 5, arap sakızı yerine formülasyonunda Pluronic F68 kopolimeri içeren bir prosedür ile küresel partiküllerin elde edilebileceğini göstermiştir.

3.2. Yüzey kaplama deneylerinin yapılması

Barutlarda istenilen balistik değerlerin elde edilmesi ve buna bağlı olarak progresif yanmanın gerçekleştirilmesi için yanma geciktirici yüzey kaplama ajanları kullanılmaktadır. Halen küresel barutların kaplanmasında en yaygın olarak kullanılan kimyasal DBF (dibütülfталat) dır. MKE Barut Fabrikasında da DBF maddesi kaplama amaçlı olarak kullanılmaktadır. Yüzey kaplama deneyleri, üç farklı araştırma konusunda yapılmıştır. Bunlar:

- Yüzeyden içeri difüzyon engellenmeyecek ve difüzyon engellenmeyecek kimyasal malzemelerin araştırılması

ii. Kaplamalarda yapışmayı önleyen Arap Sakızı yerini Pluronic kimyasalının kullanılabilirliğinin araştırılması

iii. DBF yerine kullanılacak alternatif başka kaplama malzemelerinin araştırılması

DBF'nin molekül büyüklüğü Nitroselüloz'e göre küçüktür. Buna bağlı olarak DBF'nin zamanla yüzeyden barutun iç kısımlarına difüzlendiği rapor edilmiştir [11-13]. Bu kapsamda dumansız barutlarda kullanılan yüzey kaplama malzemeleri plastikleştirici tip ve bariyer tip olarak adlandırılan iki gruba ayrılmıştır. Plastikleştirici tipler (ör: DBF) barut tanelerinin içine doğru zaman içinde difüzlendirirken, bariyer tipler barut tanelerinin içine difüzlendirmezler ve yüzeyi kaplarlar. Kaplama işlemi gerçekleştikten sonra, kaplama malzemesinin konsantrasyonu dış tabakada en yüksek oranda ve iç tabakalarda neredeyse sıfırdır. Kaplama malzemesinin bu konsantrasyon değişimi, balistik basıncı azaltırken yanmada progresivite sağlar. Eğer dıştaki kaplama malzemesi azalır bu durum balistik değerlerde negatif değişimlere sebep olacaktır. Sıcaklık plastikleştirici tip kaplama malzemelerinin zamanla difüzlendirilmesini hızlandırır. Bu nedenlerden ötürü dumansız barutlar üzerinde yapılan araştırmalar tek başına veya plastikleştirici tip kaplama malzemeleri ile birlikte kullanılan bariyer tip kaplama ajanları üzerine yoğunlaşmıştır.[11-19] Bu çalışma içinde bariyer tip kaplama malzemelerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla Etil Selüloz ve Polivinilbutiral kimyasalları denenmiştir.

Plastikleştirici tip yüzey kaplama malzemeleri (ör.:DBF) barut yüzeyine, yüzeyi bir miktar çözerek tutunmaktadır. Bu nedenle tek başına kullanıldıklarında, kimi durumlarda barut taneciklerinin birbirine yapışması ve büyük topakların oluşması durumu ile karşılaşmaktadır.Bu topaklaşmayı önlemek için MKE Barut Fabrikasındaki küresel barut üretimindekoruyucu olarak arap sakızı kullanılmakta ve arap sakızı ile DBF'nin emülsiyon karışımı hazırlanmaktadır. Arap sakızı doğal bir ürün olup, Büyük Sahra'nın altındaki bölgelerde yetişen aciasenegal ve aciaciseyal (Leguminosae) ağaçlarından elde edilmesi sırasında, özellikleri bir kafileden diğerine değişebilmektedir. Tekrarlanabilir kaplama şartlarının sağlanmasında arap sakızı yerine koruyucu malzeme olarak sentetik bir kopolimer olan Pluronic F68 [10] kullanımının da incelenmesine yönelik deneyler yapılmıştır.

DBF ile yapılan çeşitli çalışmalarda bu kimyasalın doğurganlık açısından bazı yan etkileri olduğu ortaya koyulmuştur [20-21]. Bu olumsuz etkiler arasında; özellikle testiküler ve fertilite etkileri, böbreklerdeki toksik etki ve uzun süreli deriyle temastakitoksik etki

sayılabılır. Bu nedenlerden dolayı DBF, kimyasalların kaydı, değerlendirilmesi, izni ve kısıtlanmasını öngören Avrupa Birliği mevzuatı olan REACH tüzüğü kapsamında, Yüksek Önem Arz Eden Maddeler Listesine girmiş bulunmaktadır. Böylece diğer sektörlerde olduğu gibi, DBF'nin barut üretiminde kullanılmasından da yakın zamanda vazgeçilmesi söz konusudur. Bu nedenle DBF'ye muadil olabilecek alternatif yüzey kaplama ajanı araştırmaları yapıldı. Bu düşünceyle Etil santralit, Dibütilmaleat, Dibütiladipat ve Dietilftalat kimyasalları ile denemeler yapıldı. [25]

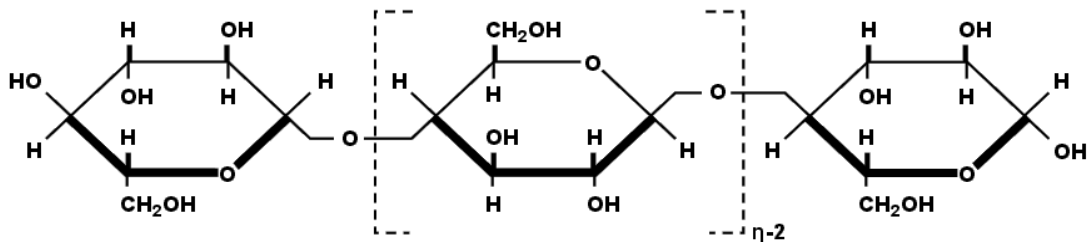
Deneylerde MKE Barut Fabrikasında daha önceden üretilmiş küresel barut taneleri (303 ebat tankı 500-630µ arası), farklı yanma geciktirici maddelerle kaplanmıştır. Mowital deneyi beher içerisinde harici bir mekanik karıştırıcı ile yapılmıştır. Kalan tümyüzey kaplama deneylerinde tanelendirme deneylerinde de kullanılan sistemin (şekil 3.1. ve 3.2.) reaktör kısmı kullanılmıştır. Bu işlem sırasında çözücü buharlaştırılması işlemi olmadığından tanelendirme ünitesinin yoğunlaştırıcı kısmı, yüzey kaplama deneylerinde devre dışı bırakıldı.

Deneylerde Yapılan kaplamaların bazılarında kimyasal ve balistik analizler yapılmıştır. Kimyasal analizler MKE Kırıkkale Barut Fabrikası'nda bulunan laboratuvarlarındaki HPLC (Agilent model 1200) cihazı ile yapılmıştır. Test amacıyla, kaplanmış küresel barutlardan 5 g numune alınmış ve bu 50 mL metanolde çözülmüştür. Balistik analizler yine MKE Barut Fabrikasına ait poligonlarda ve 7.62 x 51 mm kalibre NATO standardı MIL-P-3984J dokümanına uygun olarak yapılmıştır. [26]

3.2.1. Bariyer Tipi Yüzey Kaplama Ajanı Deneyleri

Etil Selüloz kimyasalının denemesi

Etil Selüloz'un gıda sektöründe geçirimsiz yüzey oluşturmak amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca literatürde bazı çalışmalarda Etil Selüloz kullanıldığı gözlenmiştir. [22] Etil selülozun kimyasal formülü şekil 3.8.'de verilmektedir.



Şekil 3.8. Etil selüloz kimyasalının formülasyonu

Çalışmada 200 gr çift bazlı küresel barutun Etil Selüloz ve DBF ile kaplanması planlandı. Dağıtıcı ortam olarak Pluronic kullanılarak bu malzemenin kaplamalarda arap sakızı yerine kullanılabilirliği bu çalışmada araştırılacaktır. Kullanılan hammaddeler Çizelge3.8.' de gösterilmiştir.Etil Selüloz (Aqualon EC, Hercules A.B.D.), deneme çalışmaları için MKE tarafından temin edildi. Deneylerde MKE Barut Fabrikası 304 tankı (partikül boyutu: 500 μ - 630 μ) çift bazlı ham barut kullanıldı.

Çizelge3.8. Etil Selülozkaplama çalışmasında kullanılan hammaddeler

Madde	Kullanılan Miktar (g)
Ham Barut	200
Etil Selüloz(ES)	2
DibütilFtalat (DBF)	10
Pluronic F68	5
Su	1700 + 100
İzopropil alkol	50 + 25

Barut yüzeyinde geçirimsiz bir tabaka oluşturulmasını sağlamak amacıyla önce ortam sıcaklığı 80° C a çıkartılmış ve bu sıcaklıkta reaktöre 2 gr Etil Selüloz'un 50 gr izopropil alkoldekiçözeltisi beslenmiştir. 1 saat süreyle karıştırmaya devam edilmiştir. Daha sonra reaktördeki karışıma yüzey kaplama ajanı olan DBF'yi içeren bir çözelti beslenmiştir. Bu çözeltiyi hazırlamak için önce 5 gr Pluronic F68 100 ml sıcak su + 25 ml izopropil alkol karışımında çözülmüş ve bunun üzerine 10 g DBF ilave edilmiştir. Kaplama işleminin toplam süresi 5.5 saattir. İşlem sonunda ürün alınmış ve su ile yıkanmıştır. Çalışma esnasında ve sonrasında barut taneciklerinde yapışma görülmemiştir. Bu gözlem, dağıtıcı madde olarak kullanılan Pluronic F68'in arap sakızı yerine ikame edilebileceğine işaret etmektedir.

Daha sonra barut kurutularak ve grafitlenerek atışa hazırlanmıştır. 7.62 x 51mm olarak yapılan atış ve şartname değerleri Çizelge3.9'da gösterilmektedir. Atış raporu Ek 1'de verilmektedir.

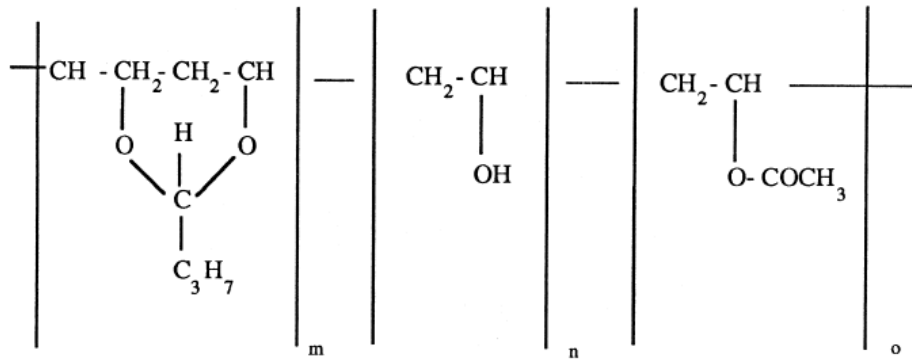
Çizelge3.9.Etil selüloz kaplaması balistik sonuçları

Numune	Barut Hakkı(gr)	Hız (m/s)	Kovanağzı Basıncı (bar)	Namlu basıncı (bar)
Şartname değeri		833±4.6	≤3516	643±91
Deney No: 1	2.85 max	715.6	2372	744

Çizelge3.9'dan görüldüğü gibi atış sonucunda hız istenen değer aralığın altında kalmıştır. Bu durum kaplamanın gerçekleştiğini göstermektedir. Baruta daha sonra yapılacak laminasyon, cilalama ve kurutma işlemlerinden sonra hız bir miktar artacaktır. Diğer taraftan MKE Barut Fabrikasındaki üretimdekaplama süresi 8 saat iken bu deneyde süre 5,5 saattir. Daha kısa süren bu çalışmada kaplamanın başarılı olması Pluronic'in etkisini kanıtlar niteliktedir. Etil selüloz kaplama kullanılmıştır. Ancak sonuçlarını gösterebilecek mevcut bir test standardının olmaması nedeniyle şu an için etkisi bilinememektedir.

Mowital kimyasalının denenmesi

Bu çalışmada bariyer tipi kaplama malzemesi olarak kullanılabilen başka bir malzeme için araştırma çalışması yapılmıştır. Bu malzeme için yapılan literatür araştırmalarında selüloz asetat propiyonat ve selüloz asetat bütirat tipi reçinelerin yanma geciktirici yüzey kaplama ajanı olarak kullanıldıkları [16-18] görülmüştür. Bu çalışmada Mowital B30H un kaplama ajanı olarak denenmesinin nedeni asetat ve bütiral gruplarını içermesidir. Mowital B30H ticari isimli (KuraraySpecialities Europe GmbH, Germany) yaklaşık olarak 75:22:3 oranındaki vinilbütiral, vinil alkol ve vinil asetat co-monomerinden oluşan PolivinilBütiral tipi bir ajan kullanılmıştır. Şekil 3.8.' de Mowital B30H' ın kimyasal yapısı verilmiştir.

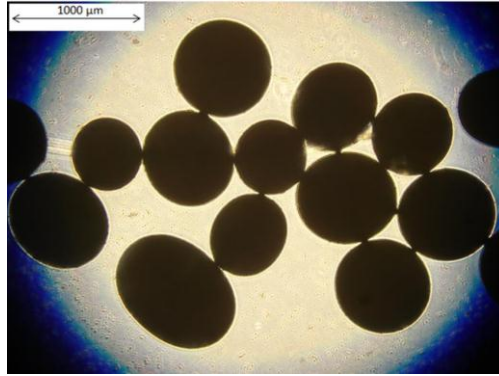


Şekil 3.9. Mowital'in (Polivinilbutiral tipi reçine) kimyasal yapısı

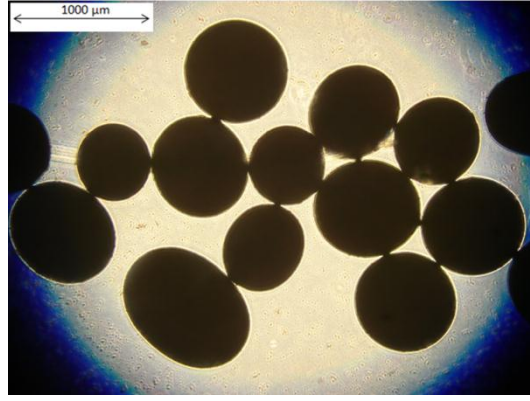
Kaplama deneylerinde, üstten pervaneli karıştırıcı ile karıştırılanca bir beher kullanılmış ve beher içerisindeki karışımın sıcaklığı kontrol edilmiştir. Deneyler sırasında MKE Barut Fabrikası 303 tankı (partikül boyutu: 630 μ - 700 μ) çift bazlı ham barut kullanılmıştır. Yapılan çeşitli denemelerin sonucunda Yapılan çeşitli denemelerin sonucunda Mowital-1 ve Mowital-2 olarak isimlendirilen iki reçete geliştirilmiştir. Bu reçeteler arasındaki fark, Mowital-1 de 2 g, Mowital-2 de ise 1 g Mowital kullanılmasıdır. Reçete aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır.

1. 100 mL Etil Alkol (Merck) içerisinde Mowital (Mowital-1 için 2 g, Mowital-2 için 1 g) çözülür.
2. Bu çözelti karıştırılırken içerisine 20 g küresel barut ilave edilir.
3. 5 dakika süreyle karıştırılır.
4. Karışma devam ederken, bir tablalı elektrik ısıtıcısı ile ısıtılır. Sıcaklık 60 °C' a ulaşınca ısıtma işlemi durdurulur.
5. 20 mL su ilave edilir ve karıştırmaya 5 dakika daha devam edilir.
6. Daha sonra karışım tel elekten süzülür, soğutulur ve ürün su ile yıkanır.

Mowital-1 ve Mowital-2 ile kaplanan küresel barutların invertmikroskopta (Olympus, ABD) 40X çekilen fotoğrafı Şekil 3.10. ve 3.11' de verilmiştir.



Şekil 3.10. Mowital-1 reçetesine göre kaplanan barutların görünümü



Şekil 3.11. Mowital-2 reçetesine göre kaplanan küresel barutların görünümü

Bu reçeteler geliştirilirken prosedürdeki sıcaklık ve karıştırma sürelerinde azalma olduğunda barut tanelerinin birbirine yapıştığı gözlemlendi. Bu denemeler sonucunda mowital'in barut yüzeyine yapıştığını kanıtlan sonuçlar gözlemlenmiştir. Ancak konu ile ilgili bir test prosedürünün olmaması nedeniyle mowitalin barut yüzeyine ne kadar kaplandığını ölçme imkanı bulunamamıştır. Elde edilen ürünlerden mowital 1 reçetesine sahip olan baruttan incelenmesi için balistik atış yapılmıştır. Ek 2'de verilen rapordan da görülebileceği gibi 7.62mm x 51 NATO kalibre silah NATO standartlarına uygun olarak yapılan atış sonucunda ölçülen P1 kovan ağzı basıncı 4508 Bar olup MIL-P-3984J de belirtilen 3516 Bar ile karşılaştırıldığında sonuç çok yüksek gelmiştir. Bu sonuç mowital'in sağırlaştırma ajanı olarak önemli bir etki göstermediğini ortaya koymaktadır.

3.2.2. Pluronic'in Yaş Kaplama Operasyonunda Kullanımını Araştıran Deneyler

Pluronic (BASF, A.B.D.) ticari isimli non-iyonik yüzey aktif madde, bir blok kopolimer olup polioksietilen-polioksipropilen temellidir. Kimyasal formülü $(C_3H_6O.C_2H_4O)_x$ şeklindedir. Deneylerde kullanılan Pluronic F68' in ortalama molekül ağırlığı 8350'dir.

Pluronic ile yapılan kaplama deneyleri fabrikada uygulanan yöntem ile gerçekleştirilmiş kaplamalar DBF ile yapılmıştır. Deneyler sırasında MKE Barut Fabrikası 303 tankı (partikül boyutu: $630\mu - 700\mu$) çift bazlı ham barut kullanılmıştır ve tüm deneyler aynı ham barut kafelesi ile yapılmıştır. Farklı oranlarda DBF kaplaması yapılmış ve her bir DBF kaplaması için aynı oranda arap sakızı ve pluronic kullanılmıştır. Sonuçların tekrarlanabilirliğinin tespiti için aynı kaplamalar tekrar edilmiştir. Yapılan deneylerde uygulanan işlemler aşağıdaki gibidir:

1. 100 g barut (nem içeriği dikkate alınarak) tartılır.
2. Reaktöre 1250 mL su ve barut konulup 80 °C a kadar ısıtılır.
3. Başka bir kaptan planlanan miktarda Arap Sakızı veya Pluronic F68 125 mL suda karıştırılarak 60 °C'de çözülür.
4. Planlanan miktarda DBF çözeltiye dökülür. Yaklaşık 15 dk. karıştırılarak emülsiyon çözeltisi hazırlanır.
5. Hazırlanan çözelti reaktördeki su ve barutun üzerine ilave edilir alınır ve 650 devir/dak hızla 80 °C'de karıştırmaya devam edilir 2 saat karıştırmaya devam edilir.
6. Reaktördeki karıştırma devam ederken yeniden 3. ve 4. basamaklarda açıklanan DBF emülsiyonu hazırlanır. Hazırlanan bu ikinci emülsiyon da reaktöre ilave edilerek karıştırmaya 2 saat daha devam edilir.
7. Kaplama tamamlandıktan sonra reaktör soğutulur ve ürün yıkanır.

Kullanılan ham barutun kaplanmamış hali ve yapılan deneylerden elde edilen ürünler, kimyasal ve balistik analizlere tabi tutulmuştur. Sonuçlar çizelge 3.10'da gösterilmektedir.

Çizelge 3.10.Pluronic deneylerinden elde edilen kimyasal ve balistik analiz sonuçları

Kaplama Oranı (%)	Koruyucu Malzeme	Analiz (%)	Rutubet (%)	Barut Hakkı (g)	Max. B. Hakkı (g)	Hız (m/s)	Kovan A. Basıncı (bar)
Şartname Değerleri						833±4,6	3516 max
-	yok	-	0,62	2,40	2,85	812,0	4607
3,00	A. Sakızı	2,60	0,41	2,75	2,75	784,7	3110
3,00	A. Sakızı	2,35	0,44	2,83	2,90	831,9	3712
3,00	Pluronic F68	3,04	0,35	2,70	2,70	605,2	1235
3,00	Pluronic F68	2,49	0,95	2,85	2,85	634,7	1500
4,00	A. Sakızı	4,38	0,42	2,70	2,70	617,5	1314
4,00	Pluronic F68	3,62	0,43	2,70	2,70	470,0	1001
6,00	A. Sakızı	5,54	0,59	2,85	2,85	545,0	1366
6,00	Pluronic F68	5,13	0,43	2,80	2,80	453,0	1084

Pluronic F68 ile yapılan deneylerin hiçbirinde barutlarda aykırı bir topaklanma görülmemiştir. Bu açıdan işlevsel olarak Pluronic kimyasalının Arap Sakızını koruma görevini gösterdiği görülmektedir. Ayrıca balistik ve kimyasal analizlerden DBF

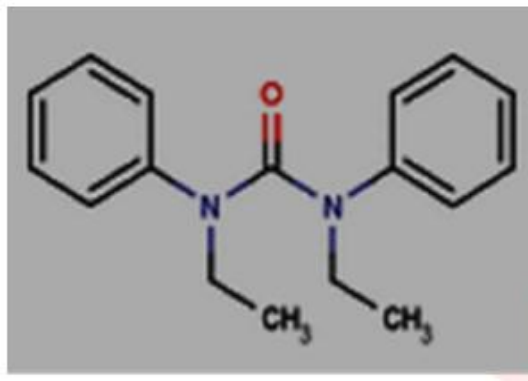
kaplamalarının arapsakızında uygulananlara paralel şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Kaplama miktarının artırılması kaplama miktarının arttığı da görülmektedir.

3.2.1. Plastikleştirici Tip Yüzey Kaplama Ajanı Deneyleri (DBF alternatifleri)

Etil Santralit ile yapılan yüzey kaplama deneyleri

Deneylerde kaplama maddesi olarak kullanılan Etil santralit (N,N'-Dietil-N,N'-Difenilüre) halen MKE Barut fabrikasında silindirik barutlarda kaplama ajanı olarak kullanılmaktadır. Bu malzemenin, Küresel barutlarda yaş kaplama malzemesi olarak kullanılan DBF yerine kullanılabilirliğinin araştırılacaktır. Ayrıca literatür araştırmalarında bu kimyasalın küresel barutlarda da kullanıldığına dair bilgiler bulunmaktadır.[23] Silindirik barutlarda etilsantralit, alkol ile çözülerek kuru kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır, ancak bu şekilde yapılan kaplamada dağıtıcı ortam bulunmadığından yüksek oranlarda kaplama yapılması mümkün değildir. Sulu ortamda arap sakızı gibi bir kolloid kimyasalın kullanılması kaplama yüzdesinin arttırılabilmesine imkan sağlamaktadır. Şekil 3.12'de etil santralit'in kimyasal yapısı gösterilmiştir. Deneylerde kullanılan Etil Santralit MKE kurumu tarafından sağlanmıştır.

Denemelerde etil santralit ile yapılan deneylerin çoğunda küresel barutta topaklanma görülmüştür. Bu nedenle reçetedeki arap sakızı oranı artırılarak denemelere devam edilmiş ve aşağıdaki reçete ile topaklaşmanın olmadığı bir prosedür elde edilmiştir.



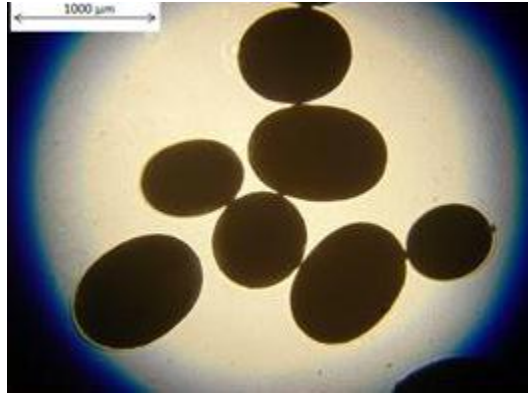
Şekil 3.12. Etil santralit'in kimyasal yapısı

Etil Santralit ile küresel barut kaplanması:

1. 100 g barut (nem içeriği dikkate alınarak) tartılır.

2. Reaktöre 1250 mL su ve barut konulup 80 °C a kadar ısıtılır.
3. Başka bir kaptaki 10 g Arap Sakızı 250 mL suda karıştırılarak 60 °C da çözülür.
4. Çözelti 75°C'ye getirilir ve 5 g EtilSantralit çözeltiye dökülür. Yaklaşık 15 dk. karıştırılarak emülsiyon çözeltisi hazırlanır.
5. Hazırlanan çözelti reaktöre ilave edilir ve 80 °C sıcaklıkta 650 devir/dak hızla 6 saat süreyle karıştırılarak kaplama yapılır.
6. Kaplama tamamlandıktan sonra reaktör soğutulur ve ürün yıkanır.

Bununla beraber, yukarıda açıklandığı gibi, Etil santralit ile kaplama deneylerinde topaklaşmayı önlemek için yüksek oranda arap sakızı kullanılmıştır. Ayrıca Etil santralit normal koşullarda katı olması sulu süspansiyonun 75°C gibi yüksek sıcaklıkta yapılmasını gerektirmektedir. Bu şekilde DBF ile kıyaslandığında daha zor gerçekleşen bir operasyon olduğu görülmektedir.



Şekil 3.13. Etil Santralit ile kaplanan küresel barutların görünümü

Etil Santralit ile kaplanan küresel barutların invertmikroskopta (Olympus, ABD) 40X çekilen fotoğrafı Şekil 3.13'da verilmiştir. Bu fotoğraftan görüldüğü gibi, yukarıda verilen reçete ile yapılan kaplama işleminde topaklanma önlenmiştir. Ek 3' de Etil Santralit ile yapılan kaplama sonucu elde edilen küresel barutun HPLC analizi verilmiştir. Ek 3' de etil santralit (es) piki görülmektedir.

İstenilen balistik değerlerin elde edilmesi için Etil Santralit'in farklı yüzdelerde kullanıldığı denemeler yapılmıştır. Kullanılan ham barutun kaplanmamış hali ve yapılan

deneylerden elde edilen ürünler, kimyasal ve balistik analizlere tabi tutulmuştur. Sonuçlar çizelge 3.11 'de gösterilmektedir.

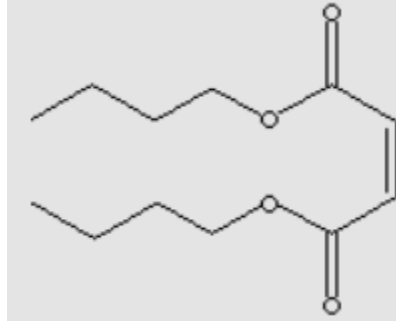
Çizelge 3.11 Etil Santralit deneylerinden elde edilen kimyasal ve balistik analiz sonuçları

Kaplama No	Kaplama Oranı (%)	Analiz (%)	Rutubet (%)	Barut Hakkı (g)	Max. B. Hakkı (g)	Hız (m/s)	Kovan A. Basıncı (bar)
Şartname Değeri						833±4,6	3516 max
yok	-	-	0,62	2,40	2,85	812,0	4607
1	4,00	2,83	0,24	2,55	2,55	810,1	4007
2	6,00	4,31	0,38	2,75	2,75	828,1	4100
3	3,00	3,03	0,37	2,70	2,70	828,9	4054
4	3,00	2,98	0,84	2,80	2,80	833,2	4094
5	4,00	4,32	0,54	2,75	2,75	805,1	3636
6	4,00	5,30	0,39	2,70	2,70	789,3	3341

Yapılan analizler sonucunda, barutun ham hali ile yapılan karşılaştırmalar Etil Santralit ile barutun sağırıldığı açık bir şekilde göstermektedir. Bu şekilde bu kimyasalın DBF için bir alternatif oluşturacağı düşünülebilir. Ancak balistik sonuçlar genelde düşük barut boşluğu, düşük hız veya yüksek basınç gibi barutun kullanımını zorlaştıracak sonuçlar vermektedir. Barutların bu operasyondan sonraki işlemler ile son haline gelirken bu değerlerde bazı düzeltmelere gidilmesi mümkündür.

DBM ile yapılan yüzey deneyleri

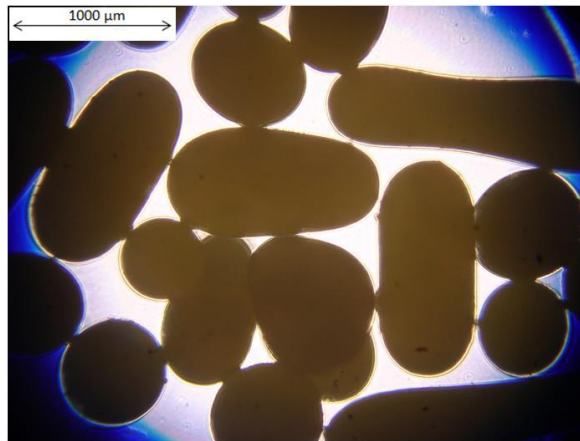
Bu deneyde kaplama maddesi olarak DibütülMaleat (Maleik asit dibütül ester) $C_{12}H_{20}O_4$ kullanılmıştır. Bunun nedeni, halen MKE Barut fabrikasında kullanılan DBF ye alternatif bir kaplama ajanının araştırılmasıdır. Dibütülmaleat plastikler, pigmentler, farmasötik maddeler ve zirai ürünlerde malzemenin özelliğini artırmak için katkı maddesi olarak kullanılmakta olmasının yanı sıra, çeşitli organik sentezlerde uygulama alanı bulmaktadır. Şekil 3.14'de dibütülmaleat' ın (Plastifay) kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Dibütil Maleat'ın (DBM) kimyasal yapısı

Dibütilmaleat ile küresel barut kaplanması için yapılan çeşitli denemelerin sonucunda aşağıda gösterilen ve topaklanmanın olmadığı bir prosedür geliştirilmiştir. Proje kapsamında satın alınan tanelendirme cihazı bu kaplama deneylerinde de kullanılmıştır

1. 100 g barut (nem içeriği dikkate alınarak) tartılır.
2. Reaktöre 1250 mL su ve barut konulup 80 °C a kadar ısıtılır.
3. Başka bir kapta 10 g Arap Sakızı 125 mL suda karıştırılarak 60 °C da çözülür.
4. DBM çözeltiliye dökülür. Yaklaşık 15 dakika karıştırılarak emülsiyon çözeltisi hazırlanır.
5. Hazırlanan çözelti reaktördeki su ve barutun üzerine ilave edilir alınır ve 650 devir/dak.hızla 80 °C ta karıştırmaya devam edilir 2 saat karıştırmaya devam edilir.
6. Reaktördeki karıştırma devam ederken yeniden 3. ve 4. basamaklarda açıklanan DBM emülsiyonu hazırlanır. Hazırlanan bu ikinci emülsiyon da reaktöre ilave edilerek karıştırmaya 2 saat daha devam edilir.
7. Kaplama tamamlandıktan sonra reaktör soğutulur ve ürün yıkanır.



Şekil 3.15. Dibütil Maleat ile kaplanan küresel barutların görünümü

Dibütilmaleat ile kaplanan küresel barutların invertmikroskopta (Olympus, ABD) 40X çekilen fotoğrafı Şekil 3.15 de verilmiştir. Bu fotoğraftan görüldüğü gibi, yukarıda verilen reçete ile yapılan kaplama işleminde topaklanma önlenmiştir.

İstenilen balistik değerlerin elde edilmesi için DBM'nin farklı yüzdelerde kullanıldığı denemeler yapılmıştır. Kullanılan ham barutun kaplanmamış hali ve yapılan deneylerden elde edilen ürünler, balistik analizlere tabi tutulmuştur. Sonuçlar çizelge 3.12 'de gösterilmektedir.

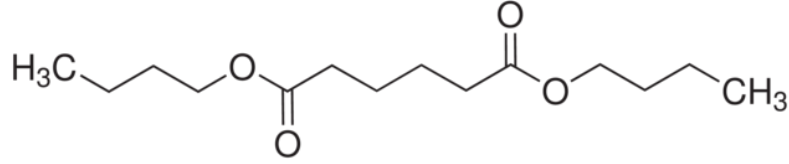
Çizelge 3.12. DBM ile yapılan deneylerden elde edilen kimyasal ve balistik analiz sonuçları

Kaplama No	Kaplama Oranı (%)	Rutubet (%)	Barut Hakkı (g)	Max. B. Hakkı (g)	Hız (m/s)	Kovan A. Basıncı (bar)
ŞARTNAME					833±4,6	3516 max
yok	-	0,62	2,40	2,85	812,0	4607
1	3,00	0,54	2,75	2,75	835,1	3887
2	3,00	0,43	2,70	2,85	832,6	3904
3	4,00	0,56	2,87	2,90	837,7	3810
4	3,50	0,65	2,68	2,85	832,9	3971
5	4,00	0,52	2,70	2,70	616,0	1736
6	3,00	0,85	2,85	2,85	702,6	2326

DBM kimyasalı için MKE Barut Fabrikasında bir analiz metodu olmadığı için bu kimyasal için deneylerde gerçekleşen kaplama oranlarına bulunamamıştır. Yapılan analizler sonucunda, barutun ham hali ile yapılan karşılaştırmalar DBM ile barutun sağırıştığı açık bir şekilde göstermektedir. Bu şekilde bu kimyasalın DBF için bir alternatif oluşturacağı düşünülebilir. Balistik sonuçlarda genelde düşük hız veya yüksek basınç gibi barutun kullanımını zorlaştıracak sonuçlar görülse de mevcut barut boşluklarından ilave kaplamalar ile istenilen değerlerin alınabileceği düşünülebilir. Ayrıca barutların bu operasyondan sonraki işlemler ile son haline gelirken bu değerlerde bazı düzeltmelere gidilmesi mümkündür.

DBA ile yapılan yüzey deneyleri

Bu deneyde kaplama maddesi olarak DibütülAdipat (Adipik asitdibütil ester) C₁₄H₂₆O₄ kullanılmıştır. Bunun nedeni, halen MKE Barut fabrikasında kullanılan DBF ye alternatif bir kaplama ajanının araştırılmasıdır. DibütülAdipat plastikler, reçineler, farmasötik maddeler ve zirai ürünlerde malzemenin katkı maddesi olarak kullanılmakta kullanılmaktadır. Şekil 3.16'da DibütülAdipat' ın (Plastifay) kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Dibütüladipat'ın (DBA) kimyasal yapısı

Dibütüladipat ile küresel barut kaplanması için yapılan çeşitli denemelerin sonucunda aşağıda gösterilen ve topaklanmanın olmadığı bir prosedür geliştirilmiştir. Proje kapsamında satın alınan tanelendirme cihazı bu kaplama deneylerinde de kullanılmıştır

1. 100 g barut (nem içeriği dikkate alınarak) tartılır.
2. Reaktöre 1250 mL su ve barut konulup 80 °C a kadar ısıtılır.
3. Başka bir kapta 10 g Arap Sakızı 125 mL suda karıştırılarak 60 °C da çözülür.
4. DBA çözeltiye dökülür. Yaklaşık 15 dk. karıştırılarak emülsiyon çözeltisi hazırlanır.
5. Hazırlanan çözelti reaktördeki su ve barutun üzerine ilave edilir alınır ve 650 devir/dak hızla 80 °C ta karıştırmaya devam edilir 2 saat karıştırmaya devam edilir.
6. Reaktördeki karıştırma devam ederken yeniden 3. ve 4. basamaklarda açıklanan DBA emülsiyonu hazırlanır. Hazırlanan bu ikinci emülsiyon da reaktöre ilave edilerek karıştırmaya 2 saat daha devam edilir.
7. Kaplama tamamlandıktan sonra reaktör soğutulur ve ürün yıkanır.

İstenilen balistik değerlerin elde edilmesi için DBA'ın farklı yüzdelerde kullanıldığı denemeler yapılmıştır. Kullanılan ham barutun kaplanmamış hali ve yapılan deneylerden elde edilen ürünler, balistik analizlere tabi tutulmuştur. Sonuçlar çizelge 3.13 'da gösterilmektedir.

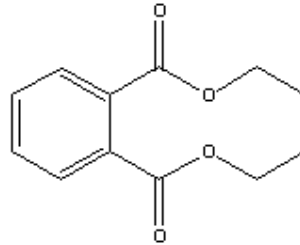
Çizelge 3.13 DBA ile yapılan deneylerden elde edilen kimyasal ve balistik analiz sonuçları

Kaplama No	Kaplama Oranı (%)	Rutubet	Barut Hakkı (g)	Max. B. Hakkı (g)	Hız (m/s)	Kovan A. Basıncı (bar)
Şartname Değerleri					833±4,6	3516 max
yok	-	0,62	2,40	2,85	812,0	4607
1	3,00	0,46	2,80	2,80	835,3	3846
2	3,00	0,6	2,77	2,85	830,9	3820
3	4,00	0,45	2,70	2,70	607,3	1828
4	3,00	0,83	2,85	2,85	638,5	2231

DBA kimyasalı için MKE Barut Fabrikasında bir analiz metodu olmadığı için bu kimyasal için deneylerde gerçekleşen kaplama oranlarına bulunamamıştır. Yapılan balistik analizler sonucunda, barutun ham hali ile yapılan karşılaştırmalar DBA ile barutun sağırıldığı açık bir şekilde göstermektedir. Bu şekilde bu kimyasalın DBF için bir alternatif oluşturacağı düşünülebilir. Balistik sonuçlarda genelde düşük hız veya yüksek basınç gibi barutun kullanımını zorlaştıracak sonuçlar görülse de mevcut barut boşluklarından ilave kaplamalar ile istenilen değerlerin alınabileceği düşünülebilir. Ayrıca barutların bu operasyondan sonraki işlemler ile son haline gelirken bu değerlerde bazı düzeltmelere gidilmesi mümkündür.

DEF ile yapılan yüzey deneyleri

Bu deneyde kaplama maddesi olarak DietilFtalat (Adipik asitdibütil ester) $C_{14}H_{26}O_4$ kullanılmıştır. Bunun nedeni, halen MKE Barut fabrikasında kullanılan DBF ye alternatif bir kaplama ajanının araştırılmasıdır. DibütilAdipat plastikler, reçineler, farmasötik maddeler ve zirai ürünlerde malzemenin katkı maddesi olarak kullanılmakta kullanılmaktadır. Şekil 3.17' de DietilFtalat' ın kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.17. DietilFtalat'ın (DEF) kimyasal yapısı

Deneylerde kullanılan DietilFtalat MKE kurumu tarafından temin edilmiştir. DEF ile küresel barut kaplanması için yapılan çeşitli denemelerin sonucunda aşağıda gösterilen ve topaklanmanın olmadığı bir prosedür geliştirilmiştir. Proje kapsamında satın alınan tanelendirme cihazı bu kaplama deneylerinde de kullanılmıştır

1. 100 g barut (nem içeriği dikkate alınarak) tartılır.
2. Reaktöre 1250 mL su ve barut konulup 80 °C a kadar ısıtılır.
3. Başka bir kaptaki 10 g Arap Sakızı 125 mL suda karıştırılarak 60 °C da çözülür.

4. DEF çözeltiye dökülür. Yaklaşık 15 dk. karıştırılarak emülsiyon çözeltisi hazırlanır.
5. Hazırlanan çözelti reaktördeki su ve barutun üzerine ilave edilir alınır ve 650 devir/dak hızla 80 °C ta karıştırmaya devam edilir 2 saat karıştırmaya devam edilir.
6. Reaktördeki karıştırma devam ederken yeniden 3. ve 4. basamaklarda açıklanan DEF emülsiyonu hazırlanır. Hazırlanan bu ikinci emülsiyon da reaktöre ilave edilerek karıştırmaya 2 saat daha devam edilir.
7. Kaplama tamamlandıktan sonra reaktör soğutulur ve ürün yıkanır.

Deneylede kullanılan DEF İstenilen balistik değerlerin elde edilmesi için DEF'in farklı yüzdelerde kullanıldığı denemeler yapılmıştır. Kullanılan ham barutun kaplanmamış hali ve yapılan deneylerden elde edilen ürünler, balistik analizlere tabi tutulmuştur. Sonuçlar çizelge 3.14 'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.14 DEF ile yapılan elde edilen kimyasal ve balistik analiz sonuçları

Kaplama No	Kaplama Oranı (%)	Analiz (%)	Rutubet (%)	Barut Hakkı (g)	Max. B. Hakkı (g)	Hız (m/s)	Kovan A. Basıncı (bar)
ŞARTNAME						833±4,6	3516 max
yok	-	-	0,62	2,40	2,85	812,0	4607
1	3,00	2,16	0,61	2,62	2,85	830,0	4026
2	3,00	3,39	0,84	2,85	2,85	728,9	2221
3	4,25	4,07	0,38	2,80	2,80	816,1	3459
4	4,50	4,70	0,39	2,80	2,80	795,6	3140
5	4,50	4,90	0,71	2,80	2,80	812,3	3386
6	4,00	3,62	0,67	2,70	2,70	770,4	2764
6 - LAM	-	-	0,59	2,80	2,80	823,7	3354

Yapılan analizler sonucunda, barutun ham hali ile yapılan karşılaştırmalar DEF ile barutun sağırıştığı açık bir şekilde göstermektedir. Bu şekilde bu kimyasalın DBF için bir alternatif oluşturacağı düşünülebilir. Balistik sonuçlarda genelde düşük hız veya yüksek basınç gibi barutun kullanımını zorlaştıracak sonuçlar görülse de mevcut barut boşluklarından ilave kaplamalar ile istenilen değerlerin alınabileceği düşünülebilir. Ayrıca barutların bu operasyondan sonraki işlemler ile son haline gelirken bu değerlerde bazı düzeltmelere gidilmesi mümkündür. Bu çalışmada kaplama çalışmadan elde edilen ürün üzerinde laminasyon yapılmıştır. Bu işlem sonucunda beklenildiği gibi hızda önemli bir artış görülmüş ve şartname değerlerine oldukça yaklaşmıştır.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında küresel barut üretimindeki tanelendirme ve kaplama parametreleri incelenmiştir. Çalışmaların geneli pilot ölçekli reaktörde yapılmıştır, yapılan çalışmalardan elde edilen başlıca sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- Tanelendirme deneylerinde yapılan gözlemlerde nitroselülozun uygun olarak jelleştirilmesinin tane oluşumunda en önemli parametrelerden biri olduğu görülmüştür. Uygun jelleşme seviyesinin tanelendirmeyi doğrudan etkilediği belirlenmiştir. Bu jelleşme seviyesini aktif madde - etil asetat - su karışım oranı ve etil asetatın NS üzerinde homojen dağılma süresi belirlemektedir.
- Proseste rutin olarak dağıtıcı ortam çözeltilisinin jelleştirilmiş nitroselüloza dökülmektedir. Yapılan çalışmalarda bu işlemin tersi olarak jelleştirilmiş nitroselüloz dağıtıcı ortama dökülmüştür. Sonuçlarda belirgin bir farklılık tespit edilememiştir.
- Tanelendirme deneylerinde dağıtıcı malzeme olarak SDS maddesi denenmiştir. Ancak sonuçlarda belirgin bir farklılık görülmemiştir.
- Tanelendirme deneylerinde dağıtıcı malzeme olarak arap sakızı yerine Pluronic maddesi denenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarında uygun şekillere sahip küresel barut tanecikleri elde edilmiştir.
- Tanelendirme deneylerinde elde edilen taneciklerin ebatları genelde istenilen değerlerden küçük olmuştur. Ancak bu durumun deneysel ortam ile çalışma ortamı arasındaki farklardan kaynaklanıyor olması muhtemeldir. Bu farkların en önemlileri reaktörler arasında tasarım farklılıkları ve deneylerdeki kimyasal kompozisyonunda nitrogliserinin kullanılmaması olarak düşünülmektedir.
- Sonuçlar Pluronic maddesinin küresel barut üretiminde tanelendirme ve ıslak kaplama aşamalarında kullanılabileceğini işaret etmektedir.
- Sonuç olarak malzeme kararsızlığı, temin güçlüğü ve ekonomik nedenlerden ötürü üretimde arap sakızının yerine başka bir malzeme arayışına gidilmesi durumunda Pluronic kimyasalının kullanılması uygun görülmektedir.
- Barutun iç yüzeylerine difüzlenmeyen ve diğer kaplama ajanlarının difüzlenmesini engelleyecek malzemeler araştırılmış ve Etil Selüloz ve Polivinilbutiral (mowital)

kimyasalları ile kaplama deneyleri yapılmıştır. Bu kimyasallar ile yapılan çalışmalarda kimyasalların kaplama operasyonların kullanılabilceği tespit edilmiş ve uygun kaplama reçeteleri geliştirilmiştir. Ancak bu kaplamalarının sonuçlarının inceleyecek bir yöntem bulunamamıştır.


- DBF kimyasalına alternatif farklı kaplama ajanları araştırılmıştır. Bu kapsamda DietilFtalat (DEF), DibütilAdipat (DBA), DibütilMaleat (DBM) ve Etil Santralit (ES) kimyasalları denenmiştir.
- Yapılan analizler sonucunda, denenen tüm kimyasalların barutu sağrlaştığı görülmüştür. Balistik sonuçları son ürünlerin şartname değerleri ile karşılaştırdığımızda genelde düşükbarut boşluğu, düşük hız veya yüksek basınç gibi kriterlerin yerine gelmediği görülmüştür. Ancak barutların bu operasyondan sonraki işlemler ile son haline gelirken bu değerlerde bazı düzeltmelere gidilmesi mümkündür.
- Etil Santralit ile yapılan çalışmalarda sıcaklık düştüğü zaman Etil santralit kristallerinin oluştuğu görülmüştür. Bu durum kimyasalın kullanımında uygulama güçlüğü doğurmaktadır. Ayrıca hız, basınç ve barut boşluğu gibi parametrelerden bakıldığında Etil Santralit deneylerinden elde edilen sonuçların diğer kimyasallarda elde edilen sonuçlara göre daha başarısızdır.
- DBA ve DBM ve özellikle DEF kimyasalları ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlarda istenilen hızlara ulaşılmış ve kovanlarda barut boşluğu kalmıştır. İlave kaplama ve laminasyon işlemleri uygulandıktan sonra kurutulan barutların uygun değerlere gelmesi mümkündür.
- En iyi sonuçlar DEF kimyasalı ile elde edilmiştir. Ancak bu kimyasalınftalat grubu içermesi şu an Yüksek Önem Arz Eden Maddeler (SVHC) Listesinde yasaklanacak malzemeler olarak görülmese de ileride bu listeye eklenme riski oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Nalbant, İ., *Barut Fabrikası El Kitabı*, 1.- 4.bölüm, MKEK, **1997**.
- [2] Schubert, H., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Baskı, Wiley-VCH., **2002** electronic release.
- [3] Eroğlu, E. T., *Yanar Kovan Malzemelerinin Hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2002**.
- [4] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4.Baskı (electronic release).
- [5] Pun, K.M., Gallusser, A., Macroscopic observation of the morphological characteristics of the ammunition gunpowder, *Forensic Science International*, 175, 179 –185, **2008**.
- [6] Trewartha, S., Shapter, J., Gibson, C., Mikajlo, E., Jones, A., Determination of Deterrent Profiles in Nitrocellulose Propellant Grains Using Confocal Raman Microscopy, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 36, 451 – 458, **2011**.
- [7] MKE Barut Fabrikası, *Küresel Barut Üretim Tesisi Eğitim Raporu*, General Dynamics Santa Barbara Systemas Granada Fabrikası İspanya Teknik Gezi Raporu, **2004**.
- [8] Tanyolaç, D., Özdural, A.R., Preparation of low-cost magnetic nitrocellulose microbeads, *Reactive & Functional Polymers*, 45, 235–242, **2000**.
- [9] Goodrum, L.J., Patel, A., Leykam, J.F., Kieliszewski, M.J., Gum arabic glycoprotein contains glycomodules of both extensin and arabinogalactan-glycoproteins, *Phytochemistry*, 54, 99-106, **2000**.
- [10] BASF Kurumsal, <http://www.basf.com/group/corporate/en/brand/PLURONIC>, (Ağustos, **2013**)
- [11] Vogelsanger, B., Ossola, B., Bronnimann, E., The Diffusion of Deterrents into Propellants Observed by FTIR Microspectroscopy - Quantification of the Diffusion Process, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 21, 330-336, **1996** .
- [12] Pesce-Rodriguez, R.A., Fell Jr., N.F., Widder, J.M., Plasticizer Migration In Nitrocellulose-Based Propellants, *Energetic Materials*, 17, 197-214 , **1999**.
- [13] Brodman, B.W., Sapia, J.A., Schwartz, Jr., S., Diffusion of Deterrents into a Nitrocellulose Matrix - An Example of Diffusion with Interaction, *Applied Polymer Science*, 19, 1905-1909, 1975.
- [14] Williams, R.A., US Patent 4354884, Process for preparing progressive burning propellant granules, **1982**.
- [15] Cramer, R.J., Peters, S., Simmons, R., Mitchell, S., US Patent 8664736826, Energetic deterrent coating for gun propellant, **2002**.
- [16] O'Meara, W.L., Murray, T.A., US Patent 5510062, Method of producing a nitrocellulose propellant containing a cellulosic burn rate modifier infiltrated therein, **1996**.
- [17] O'Meara, W.L., Murray, T.A., US Patent 5524544, Nitrocellulose propellant containing a cellulosic burn rate modifier, **1996**.
- [18] O'Meara, W.L., Murray, T.A., US Patent 5682009, Propellant containing a thermoplastic burn rate modifier, **1997**.

- [19] Mellow, D. F., Stanhope, N.J., US Patent 3743554, Nitrocellulose propellant containing diffused linear polyester burning rate modifier, **1973**.
- [20] S. H., Swan, K. M., Main, S. L., Stewart, R. L., Kruse, A. M., Calafat, C. S., Mao, J. B., Redmon, C. L., Ternand, S., Sullivan, J. L., Teague, Study for Future Families Research Team. Decrease in Anogenital Distance among Male Infants with Prenatal Phthalate Exposure, *Environ. Health Perspect.*, 113, 1056–1061, **2005**.
- [21] P. C., Huang, P. L., Kuo, Y. Y., Chou, S. J., Lin, C. C., Lee, Association between prenatal exposure to phthalates and the health outcome of newborns, *Environ. Int.*, 35, 14–20, **2009**.
- [22] Merthwoy, A., Gisser, H., US Patent 4011095, Viscosity Stabilized Solution of Ethyl Cellulose, **1977**.
- [23] Urbanski, T., Laverton, S., *Chemistry and Technology of Explosives*, 3.Cilt, Pergamon Press
- [24] GDELSKurumsal, http://www.gdels.com/products/ammunition_1.asp?id=3, (Eylül, **2013**)
- [25] ECHA Kurumsal, <http://echa.europa.eu/candidate-list-table>, (Ocak, **2013**)
- [26] MIL-P-3984J, *Military Specification: Propellants For Small Arms Ammunition*, **1992**
- [27] İstanbul Kriminal Polis Laboratuvarı (İKPL) Müdürlüğü Kurumsal, http://kriminal.iem.gov.tr/balistik_terminolojisi.htm, (Ocak, **2014**)
- [28] Anonim, Hazne basıncı, http://en.wikipedia.org/wiki/Chamber_pressure, (Ocak, **2014**)
- [29] Anonim, İç Balistik, http://en.wikipedia.org/wiki/Internal_ballistics (Ocak, **2014**)

Ek 1.

		ELEKTRONİK BASINÇ HIZ VE ATEŞLEME ZAMANI TEST RAPORU (EPVAT) (BF-EBHAZTR-438)						Revizyon no: 00 Revizyon Tarihi:		
BARUT FABRİKASI										
Barut Cinsi	:	7.62 mm Nato Fişek Barutu			Test Tarihi	:	11.11.2011			
Kafle No	:	Santez 01			Test Sıcaklığı	:	21 °C			
Kafle Miktarı	:	425-710 mikron			Barut Hakkı	:	2,85 g max			
					Rutubet	:				
Silah No	2092AB0204	Transducer Modeli		6215	ŞARTNAME		MIL- P-3984J			
Namlu No		Pozisyon	Kov Ağızı(P1)	Namlu Bas(P2)		P1 (bar)	P2 (bar)	HIZ (m/s)	T4 (ms)	
N Atış Sayısı		P Seri No			Faktörlü Ort	3516 max	643±91	833±4,6	2,5 max	
		P Atış Sayısı			Std Sap			6,1 max		
					Fkt. Ort-3std					
					Fkt. Ort+3std	3861 max				
ATIŞ SONUÇLARI										
Atış No		P1 (bar)	P2 (bar)	V ₂₄ (m/s)	T4 (ms)	Atış No	P1 (bar)	P2 (bar)	V ₂₄ (m/s)	T4 (ms)
1		2470	813	721,5		21				
2		2464	815	720,8		22				
3		2444	816	723,2		23				
4		2412	802	713,9		24				
5		2400	817	719,1		25				
6						26				
7						27				
8						28				
9						29				
10						30				
11						Ort.	2438	813	719,7	#SAYI/0!
12						Faktör	-66	-69	-4,1	0,00
13						Faktörlü Ort	2372	744	715,6	#SAYI/0!
14						Std Sap	31	6	3,6	#SAYI/0!
15						Max Değer	2404	748	719,1	0,00
16						Min Değer	2334	733	709,8	0,00
17						Fkt. Ort+3std	2465	762	726,3	#SAYI/0!
18						Fkt. Ort-3std	2279	726	704,9	#SAYI/0!
19						Fkt. Ort+5std	2528	775	733,4	#SAYI/0!
20										
Not: alev var										

Ek 2.



BARUT
FABRİKASI

ELEKTRONİK BASINÇ HIZ VE ATEŞLEME
ZAMANI TEST RAPORU (EPVAT)
(BF-EBHAZTR-438)

Revizyon no: 00
Revizyon Tarihi:

Barut Cinsi	7.62 mm Nato Fişek Barutu	Test Tarihi	22.02.2013
Kalite No	Deneme nominal	Test Şıcaklığı	21 °C
Kalite Miktarı		Barut Hakkı	2,40 g
		Rutubet	2,80 max

Silah No	2092AB02D4	Transducer Model	6215	ŞARTNAME	MIL-P-3984J				
Namı No		Pozisyon	Kov Ağzı(P1)	Namlu Bası(P2)	P1 (bar)	P2 (bar)	Hız (m/s)	T4 (ms)	
N Abş Sayısı		P Seri No			Faktörlü Ort	3516 max	643±91	833±4,6	2,5 max
		P Abş Sayısı			Std Sap			6,1 max	
					Fkt. Ort-3std				
					Fkt. Ort+3std	3681 max			

ATIŞ SONUÇLARI

Abş No	P1 (bar)	P2 (bar)	V ₃₀ (m/s)	T4 (ms)	Abş No	P1 (bar)	P2 (bar)	V ₃₀ (m/s)	T4 (ms)
1	4508	648	804,6		21				
2					22				
3					23				
4					24				
5					25				
6					26				
7					27				
8					28				
9					29				
10					30				
11					Ort	4508	648	804,6	#SAYI!0!
12					Faktör	69	-57	-4,7	0,00
13					Faktörlü Ort	4577	591	799,9	#SAYI!0!
14					Std Sap	#SAYI!0!	#SAYI!0!	#SAYI!0!	#SAYI!0!
15					Max Değer	4577	591	799,9	0,00
16					Min Değer	4577	591	799,9	0,00
17					Fkt. Ort+3std	#SAYI!0!	#SAYI!0!	#SAYI!0!	#SAYI!0!
18					Fkt. Ort-3std	#SAYI!0!	#SAYI!0!	#SAYI!0!	#SAYI!0!
19					Fkt. Ort+5std	#SAYI!0!	#SAYI!0!	#SAYI!0!	#SAYI!0!
20									

Not:

DEĞERLENDİRME

SONUÇ UYGUN
UYGUN DEĞİL

Hüseyin TOP
Kalite Güv. Tek.

Hakan SAVAŞTÜRK
Kalite Güv.Mühendisi

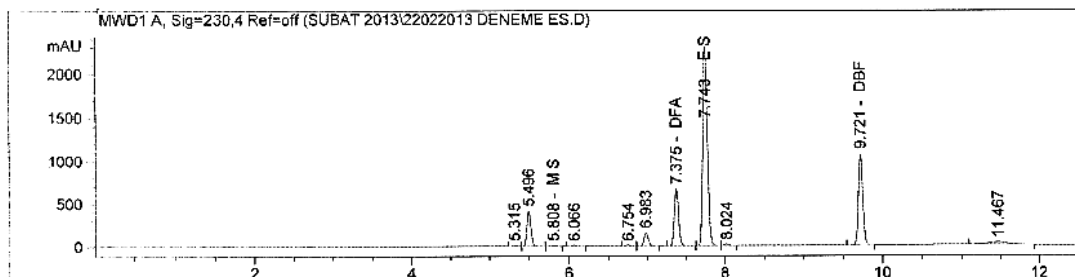
Ek 3.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\SUBAT 2013\22022013 DENEME ES.D
 Sample Name: 22022013 deneme es

```

=====
Acq. Operator   : yilmaz                      Seq. Line :    1
Acq. Instrument : Agilent 1200 HPLC System      Location  : Vial 12
Injection Date  : 2/22/2013 10:12:00 AM      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 2.0 µl

Sequence File   : C:\CHEM32\1\SEQUENCE\01102011.S
Method          : C:\CHEM32\1\METHODS\25MM STD METOT.M
Last changed    : 12/18/2012 11:12:49 AM by yilmaz
Method Info     : 25mm
=====
  
```



ISTD Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 12/18/2012 11:11:08 AM
Multiplier:    : 1.0000
Dilution:      : 1.0000
Sample Amount: : 5.00000 [% (gram)]
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
Sample ISTD Information:
ISTD  ISTD Amount  Name
#    [% (gram)]
-----|-----
  
```

1 1.04200e-1 DBF

Signal 1: MWD1 A, Sig=230,4 Ref=off

RetTime [min]	Type	ISTD used	Area [mAU*s]	Amt/Area ratio	Amount %	Grp	Name
5.808	BB	1	41.15486	1.03120	2.10748e-2	M	S
7.375	BB	1	2481.85815	1.11601	1.375444	DFA	
7.743	BV	1	9392.23340	1.13224	5.280840	E	S
9.721	BB	I	4196.63184	1.00000	2.084000	DBF	

Totals without ISTD(s) : 6.677359

! Warnings or Errors :

Warning : Calibration invalid (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Ek 4.

TERMİNOLOJİ

FİŞEK: Ateşli silahlarda canlı ve cansız hedefler üzerinde tahribat yapmak maksadıyla kullanılan çekirdek, barut kapsül ve kovandan oluşan aksamaların bütünüdür.

KALİBRE: Metrik sistemlerde milimetre (mm.) olarak ifade edilen fişek ölçüleri, A.B.D. ve İngiltere gibi Anglo-Sakson ülkelerinde kalibre (cal.) cinsinden ifade edilmektedir. Birimlerdeki bu farklılık ise kimi zaman karışıklıklara yol açabilmektedir. Bu nedenle rakamsal değerlerin her iki birimdeki ifadesini bilebilmek için basit bir formülü kullanmak yeterli olacaktır.

ÇEKİRDEK (MERMİ): Ateşleme ile birlikte kovandan ayrılıp, namluyu terk ettikten sonra hedefi tahrip eden genelde kurşundan yapılmış olan parçadır.

KAPSÜL: Ateşli silahlarda horozun ya da ateşleme iğnesinin darbesiyle ateşlenen, içerisinde kimyasal maddelerden oluşan ve darbeye çok hassas özel yanıcı ve patlayıcı maddelerin (Fülminat, antimon, sülfür, Baryumnitrat, Kurşuntiosiyanat ve Tetrasen) bulunduğu küçük ve yuvarlak bir metal parçadır.

KOVAN: Barut, çekirdek ve kapsülü bir arada tutan, barut ile kapsülü dış etkilerden koruyan parçadır.

KOVAN AĞZI : Kovanın çekirdeğin konulduğu dar kısmıdır.

NAMLU: Mermi çekirdeğinin istikrarlı bir şekilde hedefe gitmesini sağlayan bölümdür. Mermi çekirdeğine hız, dönüş ve yön vererek hedefe gönderir.

HAZNE : Silahta atış sırası bekleyen fişeklerin işgal etmiş olduğu yerdir. Şarjör ile birlikte şarjör yuvası hazneyi meydana getirir. [27]

BARUT HAKKI : Atış yapılan fişekteki barut miktarıdır.[29]

HAZNE BASINCI: Fişek ateşlendiğinde, barutun yanması ile oluşan gazın fişek kovanda delinen noktadan çıkarak silah haznesinde oluşturduğu basınç miktarıdır. Genellikle PSI veya CUP birimi ile ifade edilir. Basınç ölçümü için bakır/kurşun kroşe veya piezo basınç sensörü kullanılır. [28]

KOVAN AĞZI BASINCI : Fişek ateşlendiğinde, barutun yanması ile oluşan gazın fişek kovan ağzından çıkarak silah üzerinde oluşturduğu basınç miktarıdır. Basınç, piezo

elektrik sensör ile ölçülür. Bu şekilde yapılan ölçümlerde fişğin delinmesi gerekmediğın daha kolay ve güvenlidir. [29]

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Mevlüt Eray ŞAHİN
Doğum yeri : Artvin
Medeni hali : Evli
E-posta : mesahin@ssm.gov.tr
Adresi : Koru Mah. 2580 Sk. 11-31Çankaya ANKARA

Eğitim

Lise : Ankara Atatürk Anadolu Lisesi (Yenimahalle)
Lisans : Hacettepe Üniversitesi / Kimya Mühendisliği 2004

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce – İleri Seviye

İş Deneyimi

2005 – 2007	Çayırhan Termik Santrali (Park Termik)	İşletme Mühendisi
2007 – 2007	Antek Elektronik	Satış Mühendisi
2007 – 2013	MKE Barut Fabrikası	Üretim Mühendisi
2013 – ...	Savunma Sanayii Müsteşarlığı	Proje Mühendisi

Deneyim Alanları

Savunma Sanayii Malzemeleri ve Üretim Teknolojileri

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar

-

Bu tez “Küresel Barut Üretiminin İncelenmesi ve Geliştirilmesi” başlığı ve 00600.STZ.2010-1 kod numarası ile T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı tarafından yürütülen SAN-TEZ Programı kapsamında desteklenmeye uygun görülmüştür. Desteklerinden dolayı MKE Fabrikası Müdürlüğü'ne ve T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na teşekkür ederim.