

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ENERJİK MALZEMELERİN KOKRİSTALİZASYONU VE
KARAKTERİZASYONU**

Kıvanç AYDINCAK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ENERJİK MALZEMELERİN KOKRİSTALİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

Kıvanç AYDINCAK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SINAĞ

Enerjik Malzemelerin Kokristalizasyonu ve Karakterizasyonu konu başlıklı bu tez çalışmasında HNIW, HMX, TNT, HNS, ADN, GUDN, AP, AN gibi enerjik malzeme sınıfında yer alan patlayıcı ve oksitleyici özelliğindeki malzemelerin çeşitli yöntemler ile kokristalizasyon çalışmaları yürütülmüş ve çeşitli teknikler ile karakterize edilmiştir. Kokristalizasyon çalışmalarında, çözelti buharlaştırma, karıştırma ile çözelti buharlaştırma, anti-çözücü ilavesi, ters anti-çözücü ilavesi, soğutma ile kristalizasyon, çözücü içerisinde az çözünen bileşen kristalizasyonu, ultrason destekli kristalizasyon gibi farklı teknikler kullanılarak elde edilen ürünler XRD, DSC, TGA, FTIR, FBRM, PVM, SEM, yoğunluk, parçacık boyut dağılımı, darbe hassasiyeti, sürtünme hassasiyeti, vakum termal kararlılığı yönlerinden karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristallerinin birden fazla teknikte başarılı bir şekilde elde edildiği ortaya konmuştur. Tez kapsamında yürütülen çalışmalarda literatüre katkı yapabilecek ultrason destekli yeni bir teknik geliştirilmiş ve saatler mertebesinde elde edilebilen kokristaller on dakikanın altında elde edilmiştir. Elde edilen HNIW/HMX kokristalleri düşük enerjili patlayan folyolu başlatma elemanlarında (LEEFI) ateşlenerek uygulamalardaki etkinliği ve detonasyon özellikleri ortaya konmuştur.

Aralık 2021, 285 sayfa

Anahtar Kelimeler: enerjik malzemeler, kokristalizasyon, HNIW/HMX kokristalleri, HNIW/TNT kokristalleri, ultrason destekli kokristalizasyon, LEEFI

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

COCRYSTALLIZATION AND CHARACTERIZATION OF ENERGETIC MATERIALS

Kıvanç AYDINCAK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali SINAĞ

Cocrystallization of HNIW, HMX, TNT, HNS, ADN, GUDN, AP, AN energetic materials, which are classified as explosive and oxidizer, studies were conducted and the products were characterized by various techniques. For cocrystallization evaporative crystallization, anti-solvent addition, reverse anti-solvent addition, cooling crystallization, slightly soluble crystallization, ultrasound assisted crystallization methods were applied. The products which are obtained from the cocrystallization processes, were characterized with in the view of XRD, DSC, TGA, FTIR, FBRM, PVM, SEM, density, particle size distribution, impact sensitivity, friction sensitivity, vacuum stability measurements. According to results, HNIW/HMX and HNIW/TNT cocrystals were successfully obtain with different cocrystallization methods. In this study rapid and effective cocrystallization method developed and presented to literature which is ultrasound assisted cocrystallization that shorten the cocrystallization proses from hours to minutes. In addition, HNIW/HMX cocrystals were submitted to LEEFI devices and ignited to reveal possibility of applications.

December 2021, 285 pages

Keywords: energetic materials, cocrystallization, HNIW/HMX cocrystals, HNIW/TNT cocrystals, ultrasound assisted cocrystallization, LEEFI

TEŞEKKÜRLER

Lisansüstü eğitimlerim kapsamında desteğini esirgemeyen, akademik alandaki bilgi birikimi ile beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali SINAĞ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), Tez İzleme Komitesi'nde yer alan ve çalışmalarına akademik ve manevi anlamda katkı sunan Prof. Dr. Kaan Cebesoy EMREGÜL (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve Doç. Dr. Emine YAĞMUR'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı Savunma Sanayii İçin Araştırmacı Yetiştirme Programı (SAYP) içerisinde değerlendirerek destek veren Savunma Sanayii Başkanlığı'na ve SAYP programı kapsamında sanayici danışman olarak görev alan yöneticim Sayın Dr. Özlem AKIN GÜN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım kapsamında deneysel çalışmalarda desteklerini esirgemeyen Roketsan A.Ş. Malzeme Teknolojileri Müdürlüğü, Kimyasal Malzeme Teknolojileri Birimi ve personeli olduğum Kimyasal Malzeme Prosesleri Tasarım Birimi'nde görev alan tüm çalışma arkadaşlarıma ve yöneticim Sayın Bora BİLGİÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım kapsamında karakterizasyon çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Roketsan A.Ş. Çok İşlevli Malzeme Teknolojileri ve Malzeme Karakterizasyon Birimi, Fiziksel Test Laboratuvarı ve Kimyasal Test Laboratuvarı ve Ateşleyici ve Detonasyon Sistemleri Tasarım Birimi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım ve tez çalışmalarım kapsamında manevi desteğini esirgemeyen sevgili aileme, sevdiklerime ve dostlarıma en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Kıvanç AYDINCAK
Ankara, Aralık 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜRLER	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Enerjik Malzemeler	5
2.1.1 Roket yakıtları.....	6
2.1.2 Piroteknik malzemeler	8
2.1.3 Patlayıcılar	9
2.2 Enerjik Malzemelerin Kritik Özellikleri	12
2.2.1 Oksijen dengesi (oxygen balance, OB)	12
2.2.2 Detonasyon hızı (velocity of detonation, VOD)	14
2.2.3 Detonasyon basıncı (detonation pressure, DP)	16
2.2.4 Yoğunluk.....	16
2.2.5 Darbe hassasiyeti.....	17
2.2.6 Sürtünme hassasiyeti	19
2.2.7 Şok hassasiyeti.....	19
2.2.8 Oluşum ısısı (heat of formation)	19
2.2.9 Patlama ısısı ve gaz ürünler	21
2.2.10 Termal özellikler	22
2.2.11 Vakum termal kararlılık	23
2.3 Çalışmalarda Kullanılan Enerjik Malzemelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	24
2.3.1 Hekzanitrohekzaazoisowurtzitan – HNIW.....	24
2.3.2 HMX – “Her Majesty’s Explosive”	27
2.3.3 Trinitrotoluen – TNT	29
2.3.4 Hekzanitrostilben – HNS.....	32

2.3.5 Amonyum Dinitramit – ADN.....	34
2.3.6 N – Guanilüre dinitramid (GUDN, FOX - 12).....	36
2.3.7 Amonyum perklorat (AP).....	37
2.3.8 Amonyum nitrat (AN)	38
2.4 Kokristalizasyon.....	40
2.4.1 Kokristalizasyon yöntemleri	46
2.5 Literatürdeki Enerjik Malzeme Kokristalizasyon Çalışmaları Örnekleri	50
3. MATERİYAL VE YÖNTEM.....	81
3.1 Materyal	81
3.2 Yöntem	82
3.2.1 Kokristalizasyon yöntemleri	82
3.2.2 Karakterizasyon yöntemleri.....	83
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	86
4.1 HNIW Sentezinin Gerçekleştirilmesi	86
4.2 Kokristalizasyon çalışmaları.....	88
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	105
5.1 HNIW Sentezi İçin Araştırma Bulguları ve Tartışma.....	105
5.2 Kokristalizasyon Çalışmaları için Araştırma Bulguları ve Tartışma	111
5.3 Detonatör Testleri İçin Araştırma Bulguları ve Tartışma	200
6. SONUÇ.....	205
KAYNAKLAR	207
EKLER.....	212
EK-1 XRD Analizleri Desenleri	213
EK-1 XRD Analizleri Desenleri	231
EK-1 XRD Analizleri Desenleri	232
EK 2 FTIR SPEKTRUMLARI.....	242
EK 3 DARBE HASSASİYETİ TESTLERİ	248
EK 4 SÜRTÜNME HASSASİYETİ TESTLERİ	260
EK-5 GERÇEK YOĞUNLUK TESTLERİ İÇİN TEST RAPORLARI	272
EK-6 PARÇACIK BOYUT DAĞILIMI ANALİZLERİ	276
ÖZGEÇMİŞ.....	284

KISALTMALAR DİZİNİ

ADN	Amonyum dinitramid
AN	Amonyum nitrat
AOP	Allied Ordnance Publication
AP	Amonyum perklorat
API	Aktif ilaç etkin bileşen
BAM	Bundesanstalt für Materialprüfung
BTF	Benzotrifuroksan
CC	Kokristal
CL-20	China Lake-20, Hekzanitrohekzaazaisowurtzitan
CTPB	Karboksil Sonlu Polibütadien
DADP	Diaseton diperoksit
DEP	Dietil ftalat
DMSO	Dimetil sülfoksit
DNB	1,3-dinitrobenzene
DNT	Dinitrotoluen
DOA	Dioktil adipat
DP	Detonation Pressure, Detonasyon Basıncı
DPE	Dipikril etan
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDNA	Etilendinitramin
ERL	“Explosives Research Laboratory”
ESD	Elektrostatik Yük Boşalımı
FBRM	Focused Beam Reflectance Measurement, Odaklanmış Işın Yansıma Ölçümü
FE-SEM	Alan Emisyonu – Taramalı Elektron Mikroskobu
FKAN	Faz Kararlı Amonyum Nitrat
FOI	Swedish Defence Research Agency
FOX-7	1,1-diamino-2,2-dinitroetilen
FTIR	Fourier Transform Infrared
FTKR	Füze Teknolojileri Kontrol Rejimi
GUDN	Guanilüre dinitramid
HBIW	Hekzabenzilhekzaazaisowurtzitan
HFC	Isı Akış Kalorimetresi
HMX	Siklotetrametilen trinitramin
HNAB	Hekzanitroazobenzen
HNB	Hekzanitrobenzen
HNBiB	Hekzanitrobibenzil
HNF	Hidrozinium nitroformat

HNIW	Hekzanitroheksaazaisowurtzitan
HNS	Hekzanitrostilben
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HTPB	Hidroksil Sonlu Polibütadien
ICT	Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie
IDP	Izodesil pelargonat
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
J	Joule
LAG	Sıvı Destekli Öğütme
LEEFI	Düşük Enerjili Patlayan Folyolu Başlatıcı
LLM-105	2,6-diamino-3,5-dinitro-1,4-pirazin-1-oksit
MAM	Marmara Araştırma Merkezi
MHN	D-mannitol hekzanitrat
mL	mililitre
MNT	Mononitrotoluen
N	Newton
NaOH	Sodyum hidroksit
NATO	Kuzey Atlantik Antlaşması Örgütü
NG	Nitrogliserin
nm	nanometre
NMP	N-metil-2-pirolidon
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NQ	Nitroguanidin
NTO	5-nitro-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-one
OB	Oxygen Balance, Oksijen Dengesi
PBX	Plastik Bağlı Patlayıcı
PETN	Pentaeritrol tetranitrat
Poli(AMMO)	Poli(3-azidometil-3-metil okzetan)
Poli(BAMO)	Poli(bis(azidometil)okzetan)
Poli(NIMMO)	Poli(3-nitrometil-3-metil okzetan)
PPG	Polipropilen glikol
PVM	Particle View Measurement, Parçacık Görünümü Ölçümü
PXRD	Toz X-Işını Kırınımı
Q	Patlama ısısı
RAM	Resonant Acoustic Mixing
RC1	Reaction Calorimeter, Reaksiyon kalorimetresi
RDX	Siklotrimetilen trinitramin
rpm	dakikadaki devir sayısı
SAYP	Savunma Sanayii Araştırmacı Yetiştirme Programı
SEM	Scanning Electron Microscopy
SSB	Savunma Sanayii Başkanlığı
SXRD	Tek Kristal X-Işını Kırınımı

TA	Triasetin
TADBIW	Tetraasetildibenzilhekzaazaizowurtzitan
TAIW	Tetrasetilhekzaazaizowurtzitan
TATB	Triaminotrinitrobenzen
TATP	Triaseton triperoksit
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofuran
TMD	Teorik Maksimum Yoğunluk
TNA	Trinitrodanilin
TNBA	Trinitrobenzoik asit
TNP	Trinitrofenol
TNT	Trinitrotoluen
USEA	Ultrasonik Sprey Destekli Elektrositatik Adsorpsiyon
VOD	Velocity of Detonation, Detonasyon Hızı
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Enerjik malzemelerin sınıflandırılması.....	5
Şekil 2.2 Kompozit katı yakıtlı bir motorun basit gösterimi.....	7
Şekil 2.3 Patlayıcıların yapıları yönünden sınıflandırılması	10
Şekil 2.4 Bazı patlayıcıların oksijen dengesi değerleri	14
Şekil 2.5 HNIW patlayıcısı molekül yapısı.....	24
Şekil 2.6 HMX patlayıcısı molekül yapısı	27
Şekil 2.7 TNT patlayıcısı molekül yapısı.....	30
Şekil 2.8 HNS patlayıcısı molekül yapısı	32
Şekil 2.9 ADN molekül yapısı	34
Şekil 2.10 GUDN'nin molekül yapısı.....	36
Şekil 2.11 Amonyum perkloratın molekül yapısı	37
Şekil 2.12 Amonyum nitratın molekül yapısı	39
Şekil 2.13 Kokristal için akış diyagramı	40
Şekil 2.14 Kokristal, solvat, tuz ve fiziksel karışım için gösterim.....	41
Şekil 2.15 Moleküller arası kovalent olmayan etkileşimlerin enerji değerleri	43
Şekil 2.16 Hidrojen bağları ile oluşan sintonlara örnekler.....	44
Şekil 2.17 $\pi - \pi$ etkileşimi örnekleri	44
Şekil 2.18 HNIW/TNT etkileşimi (a), HNIW/HMX etkileşimleri (b).....	45
Şekil 2.19 Halojen bağları üzerinden gerçekleşen etkileşimlere örnekler	46
Şekil 2.20 CL-20/TNT kokristallerinin XRD deseni (Bolton ve Matzger 2011)	51
Şekil 2.21 CL-20, TNT ve CL-20/TNT kokristali (1) için DSC termogramları (Bolton ve Matzger 2011).....	51
Şekil 2.22 HNIW/HMX kokristalleri için elde edilmiş olan XRD deseni (Bolton vd. 2012).....	52
Şekil 2.23 Sırasıyla HNIW, TNT ve HNIW/TNT kokristali SEM görüntüleri (Yang vd. 2013).....	53
Şekil 2.24 HNIW/TNT karışımı ve HNIW/TNT kokristallerine ait DSC (sol) ve TG (sağ) analizleri sonucu (Yang vd. 2013).....	54
Şekil 2.25 HNIW/HMX kokristaline ait PXRD analizi sonuçları, orta; 100 mg ölçeği, üst; 40 g ölçeği, alt; hesaplama ile elde edilen (Anderson vd. 2014) .	55

Şekil 2.26 CL-20/HMX karışımı (üst) ve CL-20/HMX kokristaline (alt) ait DSC analizi sonuçları (Anderson vd. 2014).....	56
Şekil 2.27 HNIW/BTF kokristali yapısı ve optik mikroskop görüntüsü (Yang vd. 2012).....	57
Şekil 2.28 HNIW, BTF ve HNIW/BTF kokristaline ait PXRD analizi sonuçları (Yang vd. 2012).....	58
Şekil 2.29 HNIW, DNB ve HNIW/DNB kokristaline ait XRD analizleri (Wang vd. 2014).....	59
Şekil 2.30 HNIW (a), DNB (c) ve HNIW/DNB (b) kokristaline ait mikroskop görüntüleri (Wang vd. 2014)	60
Şekil 2.31 HNIW, HNIW/TNT kokristali, HNIW/DNB kokristali ve DNB'ye ait darbe hassasiyeti sonuçları (Wang vd. 2014)	60
Şekil 2.32 HMX ve NMP arası etkileşimler	61
Şekil 2.33 USEA yönteminin şematik gösterimi (Gao vd. 2014).....	62
Şekil 2.34 HNIW (a), HMX (b), CL/20/HMX kokristalleri (c,d) FE-SEM görüntüleri (Gao vd. 2014).....	62
Şekil 2.35 CL-20, HMX ve CL-20/HMX kokristallerine ait PXRD (sol) ve raman (sağ) spektroskopisi analizleri (Gao vd. 2014).....	63
Şekil 2.36 1-nitronaphthalene (a), TNT (b), picric acid (c), MHN (d), kokristal-I (e), kokristal-II (f), kokristal-III (g) PXRD desenleri.....	65
Şekil 2.37 HMX (a), TNT (b), HMX/TNT kokristali (c,d) SEM görüntüleri (Li vd. 2015).....	66
Şekil 2.38 HMX, TNT ve HMX/TNT kokristali XRD desenleri (Li vd. 2015)	67
Şekil 2.39 CL-20 (a), RDX (b), CL-20/RDX kokristali (c,d) SEM görüntüleri (Gao vd. 2017).....	68
Şekil 2.40 CL-20, RDX ve CL-20/RDX kokristali için FTIR analizleri (Gao vd.2017).....	69
Şekil 2.41 CL-20 (a), RDX (b), CL-20/RDX kokristali (c) XRD desenleri (Gao vd.2017).....	69
Şekil 2.42 CL-20/HMX kokristali SEM görüntüsü (Herrmannsdöfer vd. 2015)	71
Şekil 2.43 CL-20/HMX kokristali FE-SEM görüntüleri (Herrmannsdöfer vd. 2016)....	72
Şekil 2.44 CL-20/HMX kokristali XRD deseni (sol), DSC termogramı (sağ)	73

Şekil 2.45 Dondurarak kurutma yöntemi ile kokristal eldesi şematik gösterimi (Gao vd.2017).....	74
Şekil 2.46 CL-20 ve NQ arası etkileşimler (Gao vd. 2017).....	74
Şekil 2.47 NQ (a), CL-20 (b), CL-20/NQ kokristalleri (c,d) SEM görüntüleri (Gao vd. 2017).....	74
Şekil 2.48 HNIW/HMX kokristalleri için XRD desenleri (sol) ve DSC termogramları (sağ) (Zhang vd. 2019)	76
Şekil 2.49 (a) HNIW, (b) yeni HNIW/TNT kokristalleri, (c) TNT için XRD desenleri (Liu vd. 2018).....	76
Şekil 2.50 HNIW, TNT ve HNIW/TNT kokrsitallerine ait XRD desenleri (Jia vd. 2019).....	77
Şekil 2.51 Yavaş ve hızlı buharlaştırma yönteminde belirlenmiş faz diyagramları (Sun vd. 2019)	78
Şekil 2.52 (a) HNIW, (b) TNT, (c) HNIW/TNT kokristali-buharlaştırma ile, (d) HNIW/TNT kokristali-anti çözücü. XRD desenleri (sol), DSC termogramları (sağ) (Jia vd. 2019)	78
Şekil 2.53 HNI/TNT kokristalleri için asetonitril (sol) ve etil asetat (sağ) için faz diyagramları (Jia vd. 2019).....	79
Şekil 2.54 Nano CL-20/TNT kokristallerinin SEM görüntüleri (Hu vd. 2020).....	80
Şekil 2.55 Nano CL-20/TNT kokristalleri için XRD desenleri (sol), DSC termogramları (sağ) (Hu vd. 2020).....	80
Şekil 4.1 HNIW sentez rotası.....	87
Şekil 4.2 Çözücü/anti-çözücü kristalizasyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.....	91
Şekil 4.3 Sprey desteli ters çözücü/anti-çözücü kristalizasyon çalışmalarında kullanılan düzenek.....	95
Şekil 4.4 Ani buharlaştırma ile gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarında kullanılan düzenek.....	96
Şekil 4.5 Çözelti ortamında gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği	98
Şekil 4.6 Ultrasonik banyo ile gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmaları için kullanılan deney düzeneği	99

Şekil 4.7 RC1, FBRM, PVM, ReactIR ile gerçekleştirilen kokritalizasyon çalışmaları deney düzeneği.....	100
Şekil 4.8 RC1 reaktörü ve FBRM, PVM, ReactIR problemleri görünümü	101
Şekil 5.1 HBIW HPLC kromatogramı (üst) ve NMR (alt) spektrumu	106
Şekil 5.2 TADBIW HPLC kromatogramı (üst) ve NMR spektrumu (alt)	107
Şekil 5.3 TAIW HPLC kromatogramı (üst) ve NMR spektrumu (alt)	108
Şekil 5.4 HNIW HPLC kromatogramı ve NMR spektrumu	109
Şekil 5.5 alfa-HNIW ve beta-HNIW XRD desenleri.....	110
Şekil 5.6 alfa-HNIW (sol), beta-HNIW (sağ) SEM görüntüleri	110
Şekil 5.7 HNIW polimorfları için XRD desenleri	115
Şekil 5.8 HMX polimorflarına ait XRD desenleri	115
Şekil 5.9 CC-106, girdi bileşenleri ve karışımlarına ait XRD desenleri.....	116
Şekil 5.10 CC-218-SP, CC-218-LC ve CC-218-OA için elde edilen XRD desenleri ..	117
Şekil 5.11 CC-218-OA ve girdi bileşenleri XRD desenleri karşılaştırmaları.....	118
Şekil 5.12 CC-218-OA, AP ve beta-HMX için SEM görüntüleri.....	119
Şekil 5.13 CC-227, girdi bileşenleri ve karışımları için XRD desenleri.....	120
Şekil 5.14 CC-227, HNIW, HMX ve karışımları için SEM görüntüleri.....	121
Şekil 5.15 CC-228, girdi bileşenleri ve karışımı için XRD desenleri.....	122
Şekil 5.16 CC-228 SEM görüntüleri.....	123
Şekil 5.17 CC-229, girdi bileşenleri, karışımı ve alfa-HNIW için XRD desenleri.....	124
Şekil 5.18 CC-229 için elde edilen SEM görüntüleri	124
Şekil 5.19 CC-234 kristalizasyonu için gerçekleştirilen XRD analizleri desenleri	125
Şekil 5.20 CC-236 kristalizasyon çalışmasından toplanan kalorimetrik veri	126
Şekil 5.21 CC-236 kristalizasyonu sırasında toplanan ReactIR verisi.....	126
Şekil 5.22 CC-236 kristalizasyonu sırasında toplanmış olan FBRM verisi.....	127
Şekil 5.23 CC-236 kristalizasyonundan elde edilen FBRM verisi üç boyutlu görünümü.....	127
Şekil 5.24 CC-236 kristalizasyonu sırasında farklı zaman dilimlerindeki parçacık dağılım grafikleri	128
Şekil 5.25 CC-236 kristalizasyonu sırasında toplanan PVM görüntüleri	130
Şekil 5.26 CC-236 kristalizasyonunda farklı sürelerde alınan XRD analizleri	131
Şekil 5.27 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımları için XRD desenleri.....	131

Şekil 5.28 CC-236 için elde edilen SEM görüntüleri	132
Şekil 5.29 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için FTIR spektrumları.....	133
Şekil 5.30 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için DSC termogramları	134
Şekil 5.31 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için TGA termogramları.....	135
Şekil 5.32 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için ısı akışı eğrileri	136
Şekil 5.33 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılımı grafikleri	137
Şekil 5.34 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe- sürtünme hassasiyeti değerleri için oluşturulan grafikler	138
Şekil 5.35 CC-236OS kristalizasyonundan toplanan FBRM verileri	139
Şekil 5.36 CC-236OS kristalizasyonundan toplanan FBRM verilerinin üç boyutlu görünümü.....	140
Şekil 5.37 CC-236OS kristalizasyonu sırasında FBRM ile toplanan ortalama parçacık dağılımları	140
Şekil 5.38 CC-236OS kristalizasyonu sırasında toplanan PVM görüntüleri	141
Şekil 5.39 CC-236OS için XRD analizi desenleri	142
Şekil 5.40 CC-236USM kristalizasyonu sırasında toplanan FBRM verisi	143
Şekil 5.41 CC-236USM kristalizasyonu sırasında toplanan FBRM verisi için 3 boyutlu grafikler	143
Şekil 5.42 CC-236USM için ortalama parçacık boyutlarının kristalizasyonun farklı sürelerindeki dağılımı	144
Şekil 5.43 CC-236USM kristalizasyonu sırasında toplanan PVM görüntüleri.....	145
Şekil 5.44 CC-236USM kristalizasyonu sırasında alınan örnekler için XRD analizi desenleri.....	146
Şekil 5.45 CC-236USM için SEM görüntüleri	146
Şekil 5.46 CC-236USM için FTIR spektrumu.....	147
Şekil 5.47 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılımı grafikleri	148
Şekil 5.48 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için DSC termogramları	149
Şekil 5.49 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için TGA termogramları	149
Şekil 5.50 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için ısı akış eğrileri	150

Şekil 5.51 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti grafikleri	151
Şekil 5.52 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için XRD desenleri.....	152
Şekil 5.53 CC-237 kristalizasyonu için farklı sürelerde alınan numuneler için XRD analizleri	153
Şekil 5.54 CC-237 SEM görüntüleri.....	153
Şekil 5.55 CC-237 FTIR spektrumu	154
Şekil 5.56 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için DSC termogramları	155
Şekil 5.57 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için TGA termogramları.....	155
Şekil 5.58 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için ısı akışı eğrileri.....	156
Şekil 5.59 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılımı grafikleri	157
Şekil 5.60 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti grafikleri	159
Şekil 5.61 CC-239 kristalizasyonu sırasında alınan örnekler için XRD analizi desenleri.....	159
Şekil 5.62 CC-239 numunesi için SEM görüntüleri	160
Şekil 5.63 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için DSC termogramları	161
Şekil 5.64 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için TGA termogramları.....	161
Şekil 5.65 CC-239 için ısı akış grafikleri.....	162
Şekil 5.66 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılım grafikleri	163
Şekil 5.67 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti grafikleri	165
Şekil 5.68 CC-240 kristalizasyonu için elde edilen XRD desenleri ve karşılaştırmaları	166
Şekil 5.69 CC-241 kristalizasyonu için elde edilen XRD desenleri ve karşılaştırmaları	167
Şekil 5.70 CC-241 için elde edilen SEM görüntüleri	167
Şekil 5.71 CC-244 kodlu kristalizasyondan elde edilen numuneler için XRD analizleri	168

Şekil 5.72 CC-244 kodlu kristalizasyondan elde edilen numuneler için SEM görüntüleri	169
Şekil 5.73 CC-245 kodlu kristalizasyondan elde edilen numuneler için XRD analizleri	170
Şekil 5.74 CC-245 kodlu kristalizasyondan elde edilen numuneler için SEM görüntüleri	170
Şekil 5.75 CC-248 kristalizasyonu için farklı sürelerde alınmış XRD numunesi analizleri	171
Şekil 5.76 CC-248 numunesi için elde edilen SEM görüntüleri.....	172
Şekil 5.77 CC-248, girdi bileşenleri ve karışımı için FTIR spektrumları.....	173
Şekil 5.78 CC-248, girdi bileşenleri ve karışımı için DSC termogramları	174
Şekil 5.79 CC-248, girdi bileşenleri ve karışımı için TGA termogramları.....	174
Şekil 5.80 CC-248 ve girdi bileşenleri için elde edilen ısı akış eğrileri.....	176
Şekil 5.81 CC-248 ve girdi bileşenleri için elde edilen ortalama parçacık boyutu dağılımları.....	177
Şekil 5.82 CC-248 ve girdi bileşenleri için darbe ve sürtünme hassasiyeti grafikleri ..	178
Şekil 5.83 CC-252 kristalizasyonu sırasında toplanan FBRM verisi.....	179
Şekil 5.84 CC-252 kristalizasyonu sırasında toplanan FBRM verisi için 3 boyutlu görünüm.....	179
Şekil 5.85 CC-252 kristalizasyonun için farklı sürelerdeki ortalama dağılım grafikleri	179
Şekil 5.86 CC-252 kristalizasyonun için farklı sürelerde alınan PVM görüntüleri	180
Şekil 5.87 CC-252 kristalizasyonu için elde edilen XRD desenleri ve karşılaştırmaları	181
Şekil 5.88 CC-252 kristalizasyonu için elde edilen SEM görüntüleri	182
Şekil 5.89 CC-252 ve girdi bileşenleri için DSC termogramları	183
Şekil 5.90 CC-252 ve girdi bileşenleri için TGA termogramları.....	183
Şekil 5.91 CC-252 için elde edilen ısı akış eğrileri.....	184
Şekil 5.92 CC-252 için FTIR spektrumu	185
Şekil 5.93 CC-252, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılımları.....	186
Şekil 5.94 CC-252 ve girdi bileşenleri için darbe-sürtünme hassasiyeti grafikleri.....	187
Şekil 5.95 CC-253 kristalizasyonu sırasında toplanmış olan FBRM verisi.....	188

Şekil 5.96 CC-253 kristalizasyonu sırasında toplanan FBRM verisi için 3 boyutlu grafikler	188
Şekil 5.97 CC-253 kristalizasyonu sırasında ortalama dağılım eğrileri.....	189
Şekil 5.98 CC-252 kristalizasyonu sırasında alınmış olan PVM görüntüleri	190
Şekil 5.99 CC-253 kristalizasyonu sırasında alınan numuneler için XRD analizleri ...	191
Şekil 5.100 CC-253 kristalizasyonundan elde edilen SEM görüntüleri	192
Şekil 5.101 CC-253 ve girdi bileşenleri için DSC termogramları	193
Şekil 5.102 CC-253 ve girdi bileşenleri için TGA termogramları.....	193
Şekil 5.103 CC-253 ve girdi bileşenleri için normalize ısı akış eğrileri	194
Şekil 5.104 CC-253 için FTIR spektrumu	195
Şekil 5.105 CC-253, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılımları.....	196
Şekil 5.106 CC-253 ve girdi bileşenleri için darbe-sürtünme hassasiyeti grafikleri.....	197
Şekil 5.107 Çözelti ortamında kokristalizasyon için şematik gösterim	200
Şekil 5.108 Pelet haline getirilmiş CC-239 HNIW/HMX kokristallerinin görünümü..	201
Şekil 5.109 Detonatör testlerinin gerçekleştirildiği test düzeneği	202
Şekil 5.110 Ateşleme konfigürasyonu görünümü	202

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Piroteknik malzemelerin özellikleri ve kullanım alanları	9
Çizelge 2.2 Bazı aromatik patlayıcıların fiziksel özellikleri	10
Çizelge 2.3 Bazı alifatik patlayıcıların fiziksel özellikleri	11
Çizelge 2.4 Bazı inorganik patlayıcıların fiziksel özellikleri	11
Çizelge 2.5 Bazı patlayıcıların darbe hassasiyeti değerleri	18
Çizelge 2.6 Bazı patlayıcıların oluşum ısısı değerleri	20
Çizelge 2.7 Bazı patlayıcıların patlama ısısı değerleri	22
Çizelge 2.8 Farklı HNIW polimorflarının yoğunluk ve detonasyon hızı değerleri	25
Çizelge 2.9 HNIW patlayıcısının fiziksel ve kimyasal özellikleri	25
Çizelge 2.10 HNIW patlayıcısı için askeri standart isterleri	26
Çizelge 2.11 HMX patlayıcısının fiziksel ve kimyasal özellikleri	28
Çizelge 2.12 HMX patlayıcısı askeri standart isterleri	29
Çizelge 2.13 TNT patlayıcısının fiziksel ve kimyasal özellikleri	30
Çizelge 2.14 TNT patlayıcısı askeri standart isterleri	31
Çizelge 2.15 HNS patlayıcısının fiziksel ve kimyasal özellikleri	32
Çizelge 2.16 HNS patlayıcısı askeri standart isterleri	34
Çizelge 2.17 ADN'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri	35
Çizelge 2.18 GUDN'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri	36
Çizelge 2.19 Amonyum perkloratın fiziksel ve kimyasal özellikleri	37
Çizelge 2.20 Amonyum perkloratın askeri standart isterleri	38
Çizelge 2.21 Amonyum nitratın fiziksel ve kimyasal özellikleri	39
Çizelge 2.22 Kokristalizasyon yöntemleri	46
Çizelge 2.23 TNT, HNIW, karışımları ve kokristali için test sonuçları (Yang vd. 2013)	53
Çizelge 2.24 CL-20, HMX, RDX ve CL-20/HMX kokristaline ait hassasiyet testleri sonuçları	57
Çizelge 2.25 HNIW, BTF ve HNIW/BTF kokristaline ait detonasyon hızı ve basıncı hesaplamaları (Yang vd. 2012)	58
Çizelge 2.26 Girdi bileşenleri ve kokristallerin erime noktası ve yoğunluk değerleri (Zhang ve Zao 2014)	64

Çizelge 2.27 Girdi bileşenleri ve kokristallere ait erime noktası, bozunma sıcaklıkları ve darbe hassasiyetleri (Hong vd. 2015).....	66
Çizelge 2.28 HMX, TNT, HMX/TNT karışımı ve kokristalina ait darbe hassasiyeti sonuçları (Li vd. 2015).....	67
Çizelge 2.29 RDX, CL-20, CL-20/RDX karışımı ve kokristaline ait hassasiyet testleri sonuçları (Gao vd.2017).....	70
Çizelge 2.30 CL-20, HMX ve CL-20/HMX kokristaline ait hassasiyet testleri sonuçları (Herrmannsdöfer vd. 2015).....	71
Çizelge 2.31 CL-20, HMX ve CL-20/HMX kokristaline ait hassasiyet testleri sonuçları (Herrmannsdöfer vd. 2016).....	72
Çizelge 2.32 NQ, CL-20, CL-20/NQ karışımı ve kokristaline ait hassasiyet testleri sonuçları (Gao vd. 2017)	75
Çizelge 3.1 HNIW sentezinde kullanılan kimyasallar	81
Çizelge 3.2 Çalışmalarda kullanılan çözücüler ve özellikleri.....	82
Çizelge 4.1 Gerçekleştirilen kokristalizasyon çalışmaları için özet.....	88
Çizelge 5.1 Kokristalizasyon çalışmaları XRD faz analizleri.....	111
Çizelge 5.2 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için vakum termal kararlılığı sonuçları	136
Çizelge 5.3 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için ortalama parçacık boyutu değerleri.....	137
Çizelge 5.4 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için gerçek yoğunluk değerleri.....	138
Çizelge 5.5 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe- sürtünme hassasiyeti değerleri	138
Çizelge 5.6 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için ortalama parçacık boyutları	147
Çizelge 5.7 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı gerçek yoğunluk değerleri	148
Çizelge 5.8 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için vakum termal kararlılık değerleri	150
Çizelge 5.9 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti değerleri.....	151
Çizelge 5.10 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için vakum termal kararlılık değerleri.....	157

Çizelge 5.11 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için ortalama parçacık boyut dağılımı değerleri	157
Çizelge 5.12 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için gerçek yoğunluk değerleri	158
Çizelge 5.13 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti değerleri	158
Çizelge 5.14 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için vakum kararlılık değerleri	163
Çizelge 5.15 CC-239 için girdi bileşenlerine kıyasla ortalama parçacık boyutları	163
Çizelge 5.16 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için gerçek yoğunluk değerleri	164
Çizelge 5.17 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için dabe-sürtünme hassasiyeti değerleri	164
Çizelge 5.18 CC-248, girdi bileşenleri ve karışımı için vakum termal kararlılık değerleri	175
Çizelge 5.19 CC-248 ve girdi bileşenleri için ortalama parçacık boyutu değerleri	176
Çizelge 5.20 CC-248 ve girdi bileşenleri için gerçek yoğunluk değerleri	177
Çizelge 5.21 CC-248 ve girdi bileşenleri için darbe sürtünme hassasiyeti değerleri	178
Çizelge 5.22 CC-252 ve girdi bileşenleri için vakum termal termal kararlılık değerleri	185
Çizelge 5.23 CC-252, girdi bileşenleri ve karışımı için ortalama parçacık boyutları ...	186
Çizelge 5.24 CC-252, girdi bileşenleri ve karışımı için gerçek yoğunluk değerleri	187
Çizelge 5.25 CC-252 ve girdi bileşenleri için darbe-sürtünme hassasiyeti değerleri ...	187
Çizelge 5.26 CC-253 ve girdi bileşenleri için vakum termal termal kararlılığı değerleri	195
Çizelge 5.27 CC-253 ve girdi bileşenleri için ortalama parçacık boyutları	196
Çizelge 5.28 CC-253 ve girdi bileşenleri için gerçek yoğunluk değerleri	196
Çizelge 5.29 CC-253 ve girdi bileşenleri için darbe-sürtünme hassasiyeti değerleri ...	197
Çizelge 5.30 Çalışmalarda elde edilen HNIW/HMX kokristallerinin karşılaştırılması	198
Çizelge 5.31 Çalışmalarda elde edilen HNIW/TNT kokristallerinin karşılaştırılması .	199
Çizelge 5.32 Preslenen peletlerin değerleri	201
Çizelge 5.33 Ateşleme testleri sonuçları	203

1. GİRİŞ

Enerjik malzemeler faz değişimi ya da kimyasal reaksiyon sonucu çok hızlı şekilde enerji ve bununla birlikte çoğu zaman gaz açığa çıkaran malzemeler olarak tanımlanabilir. Enerjik malzemeler patlayıcılar, roket-füze sistemleri itki sağlayıcıları (roket yakıtları) (propellants) ve piroteknik malzemeler şeklinde üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Patlayıcılar ve itki sağlayıcılar birbirlerinden hız, enerji verme süresi ve ateşlendikten sonra açığa çıkan enerji miktarları yönünden birbirlerinden ayrılırlar. Patlayıcılar yıkıcı güç sağlarken, itki sağlayıcılar roket ve füze sistemlerinin yakıtını oluşturarak istenilen bölgeye sevkini sağlarlar. Piroteknik malzemeler ise çeşitli ışık, renk, gaz üretimi ve ses üretimi gibi amaçlarla kullanılan, hem patlayıcı hem de itki gücü sağlayıcı malzemeler grubunda sayılabilirler. Enerjik malzemeler genellikle şekli, ebadı ve silah sistemlerinde ne şekilde kullanıldığına bağlı olarak sınıflandırılırlar. Patlayıcılar “yüksek güçlü patlayıcı”, itki sağlayıcılar ise “düşük güçlü patlayıcı” olarak anılırlar. Bir patlayıcının gücü detonasyon hızı (detonation velocity) ve oluşturduğu basınç üzerinden tanımlanmaktadır (Landenberger 2013).

Yüksek enerjiye sahip malzemeler güvenlik sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu durum enerjik malzemelerin geliştirilmesinde dar boğaz oluşturan en önemli konulardan birisidir. Enerjik malzemelerin yüksek tehlikesi nedeniyle özgün enerjik malzemelerin teknolojik anlamda geliştirilmesi zordur ve yeni geliştirilecek bir enerjik malzemenin yüksek patlama gücü, yüksek kararlılık ve düşük maliyet gibi kriterleri karşılaması gerekmektedir.

Örneğin çok yüksek enerjiye sahip ve detonasyon hızı 9 km s^{-1} 'den daha yüksek olan CL-20, HMX, HNB gibi patlayıcılar çoğu zaman darbe gibi mekanik etkilere ve şoka karşı oldukça hassastır. Buna karşı TNT, TATB gibi patlayıcılar ise çok daha güvenlidir ancak enerjileri de buna bağlı olarak diğerlerine kıyasla oldukça düşüktür (Zhang vd. 2013a).

Saf halinde düşük hassasiyet ve yüksek enerji kriterlerini karşıladığı bilinen 1,1-diamino-2,2-dinitroetilen (FOX-7), 2,6-diamino-3,5-dinitro-1,4pirazin-1-oksit (LLM-105) ve 5-nitro-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO) şeklinde yalnızca üç farklı patlayıcı mevcuttur. Düşük hassasiyet ve yüksek enerjiye sahip patlayıcıların bu kadar az sayıda olması araştırmacıları farklı şekillerde yüksek enerjili malzemeleri istenilen ölçülerde güvenli hale getirme çalışmalarına itmiştir. Bu farklı yöntemler mumla karıştırma, plastik bağlayıcılarla bağlama, daha düşük hassasiyete sahip başka malzemelerle karıştırma şeklinde örneklendirilebilmektedir. (Zhang vd. 2014). Bu yöntemlerle hassasiyet değerlerini istenilen seviyelere getirilmesine karşın kullanılan plastik bağlayıcı veya diğer malzemeler toplam enerjinin düşmesine sebep olmaktadır.

Patlama gücü malzemenin katı fazdaki yoğunluğu ve kimyasal yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Bunlar tasarlanabilir ancak malzemenin kristal yapısı üzerinde doğrudan değişiklikler yapmak mümkün değildir. Bu konuda literatürdeki eksiklik, farmasötik alanında kullanılan ve olumlu sonuçlar alınan kokristalizasyon çalışmaları referans alınarak enerjik malzeme alanına uygulanmasıyla kapatılmaya başlanmıştır. Farmasötik alanında yapılan kokristalizasyon çalışmalarında kullanılan malzemelerin çoğunda önceden tahmin edilebilen moleküller arası etkileşimler enerjik malzeme alanında çok daha güçlüdür. Farmasötik alanında genellikle birincil olarak hidrojen bağları moleküller arası etkileşimleri oluştururken enerjik malzemelerde bu durum çok daha karmaşıktır ve yalnızca nitro grupları arasındaki etkileşimler önceden kestirilebilmektedir (Bolton ve Matzger 2011).

Kokristalizasyon tekniği kristal yapıları katı malzemelerin fizikokimyasal özelliklerinin değiştirilmesi, iyileştirilmesi, modifiye edilmesi açısından oldukça önemli bir tekniktir (Millar vd. 2012). Kokristal ortam koşullarında iki ya da daha fazla nötr moleküler yapının saf hallerinde tek bir kristal yapısı içerisinde bulunması şeklinde tanımlanabilir. Kokristaller tuz yapısından farklıdır. Burada iyonlaşabilen gruplar ve proton alışverişi ile yüklü hale gelen gruplar söz konusu değildir. Moleküller yüksüz ve orijinal molekül yapılarını koruyarak yeni bir yapı oluştururlar. Kokristaller çok bileşenli kompleksler, moleküler kompleksler, heteromoleküler kompleksler, katı faz kompleksler gibi farklı şekillerde de anılmaktadırlar. Kokristaller yalnızca katı iki malzemenin bir araya

getirilmesiyle oluşmaz katı-sıvı, sıvı-sıvı şeklinde iki farklı malzemeden de katı formda kokristal elde etmek mümkündür. Kokristalizasyon işlemi için çeşitli teknikler mevcut olsa da enerjik malzeme alanında genellikle kokristal haline getirilmek istenen iki malzeme ikisinin de çözünebileceği bir çözücü içerisinde çözülür ve oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılarak kristallendirme işlemi gerçekleştirilir (Zhang vd. 2013b).

Moleküller arası etkileşimlere ve kristalizasyon tekniğine bağlı olarak kristal içerisinde paketlenme de değişmektedir. Kristal içi paketlenme doğrudan malzemenin enerjisini ve darbe hassasiyeti sürtünme hassasiyeti gibi güvenlik değerlerini doğrudan etkilemektedir (Ma vd. 2014).

Literatürde yakın dönemde yapılan çalışmalar incelendiğinde enerjik malzemeler üzerine birçok farklı ikili kombinasyonda kokristal sentezinin yapıldığı görülmektedir.

Bu tez kapsamında roket ve füze sistemlerinde yakıt formülasyonlarında, harp başlığı patlayıcı sistemlerinde ve detonatör ünitelerinde kullanılmaya yönelik olarak enerjik malzemelerin kokristalizasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kritik konumda bulunan ancak ticari olarak tedarik edilemeyen patlayıcı türlerinin sentez çalışmaları da yürütülmüştür. Çalışmalarda literatürde bulunan kokristallerin farklı çözücüler ve kristalizasyon teknikleriyle kokristalizasyonu gerçekleştirilmiş ayrıca detaylı karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Çalışmalarda literatürde olmayan kokristal çiftlerine yönelik denemeler de gerçekleştirilmiş, olumlu ve olumsuz alınan tüm sonuçlar tez kapsamında literatüre katkı yapması amacıyla paylaşılmıştır.

Çalışmalar kapsamında elde edilen ürünler LEEFI detonator ünitelerinde preslenerek ateşlenme özellikleri incelenmiş ve literatürde bulunan kokristallerin eksik sayılabilecek uygulama performansı da bu kapsamda değerlendirilerek literatüre katkı sağlanmıştır.

Bu tez çalışması Aralık 2016 tarihinde SSB (Savunma Sanayii Başkanlığı) bünyesinde yürütülen ve savunma sanayi şirketleri ile üniversiteler arasında ortak çalışma yürütülmesi amaçlanan SAYP (Savunma Sanayii Araştırmacı Yetiştirme Programı) kapsamında değerlendirilmesi için SSB'ye sunulmuştur. Ön değerlendirmenin sonunda ilgili çalışma SAYP kapsamına alınarak Şubat 2018 tarihinde OES.MH.2400-92471-18/022-498 sayılı yazı numaralı ile Ankara Üniversitesi, Roketsan ve SSB arasında imzalanan sözleşme uyarınca devreye alınmıştır. İki yıl olarak planlanan proje süresi pandemi dönemi nedeni ile SSB'ye iletilmiş olan sözleşme uzatma talebi doğrultusunda Aralık 2021 tarihine kadar uzatılmıştır. SSB ve personeli olduğum Roketsan A.Ş. tarafından desteklenmiş olan bu proje milli savunma alanında dünyadaki yenilikçi yaklaşımların takip edilmesi ve ilgili yeteneğin kazanılması açısından kritik konumdadır.

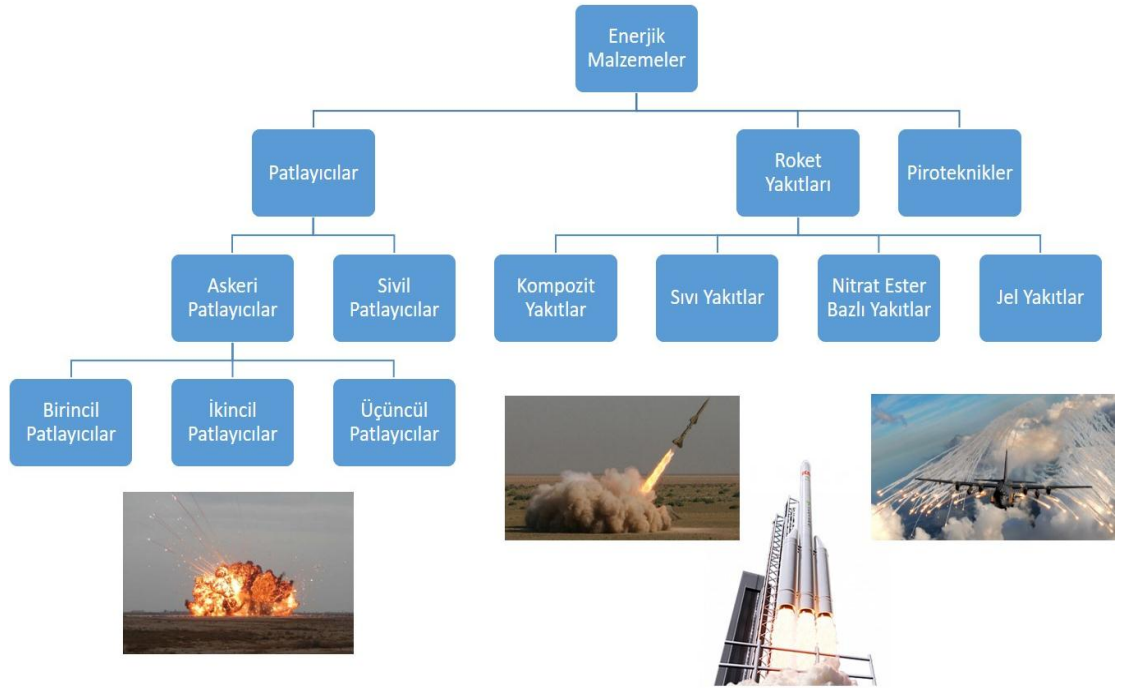
Enerjik malzemelerin yüksek tehlikeleri nedeniyle güvenli çalışılabilecek ortamlar ve özel ekipman gereksinimleri nedeni ile tez çalışmalarının deneysel aşamaları ve karakterizasyon faaliyetleri Roketsan A.Ş. bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

Bu başlık altında enerjik malzemeler ve kokristal yöntemi için kuramsal temeller paylaşılmış olup literatürde gerçekleştirilen kokristalizasyon çalışmaları için örnekler de verilmiştir. Kuramsal Temeller verilirken tez çalışmasının içeriği gözetilerek patlayıcı sınıftaki enerjik malzemelere ve kokristalizasyon çalışmaları ile diğer başlıklara kıyasla daha detaylı bilgi paylaşılmıştır.

2.1 Enerjik Malzemeler

Enerjik malzemeler temel olarak uygulama alanlarına göre, roket yakıtları (propellants), patlayıcılar ve piroteknik malzemeler olarak üç ana sınıfa ayrılmaktadır (Şekil 2.1) (Benhammada ve Trache 2019).



Şekil 2.1 Enerjik malzemelerin sınıflandırılması

2.1.1 Roket yakıtları

İngilizce’ de “propellant” olarak sınıflandırılan bu enerjik malzemeler temel olarak itki sağlayan enerjik malzemeler olmasına karşın roket ve füze sistemlerinde sıkça kullanıldıkları için Türkçe’de sıklıkla roket yakıtı olarak kullanılmaktadır. Roket yakıtları düşük enerjili patlayıcılar olarak anılabilmekte olup patlayıcılara kıyasla daha kontrol edilebilir bir reaksiyon göstererek yavaş yanma sonucu yüksek hacimde ve sıcaklıkta gaz oluşturmaktadırlar (Agrawal 2010). Bu özelliği ele alındığında, temel olarak bir malzemenin başka bir yere transfer edilmesi, örneğin roket mühimmatının sevki, mermi çekirdeğinin sevki, uzay araçlarının sevki gibi, amaçla kullanılmaktadır.

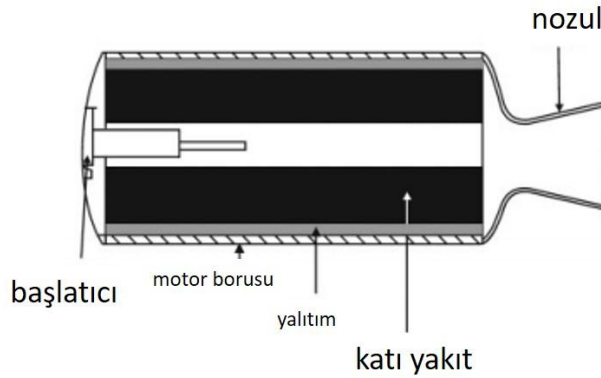
Katı roket yakıtları incelendiğinde homojen veya kolloidal ve heterojen olarak iki ana başlık karşımıza çıkmaktadır. Homojen sistemler için nitroselülozdan oluşan tek bazlı, nitroselüloz ve nitrogliserin içeren çift bazlı ve çift bazlı yakıtlara nitroguanidin ilave edilmesiyle elde edilen üç bazlı yakıtlar ön plana çıkmaktadır. Tek bazlı yakıtlar ateşli silahlarda, çift bazlı yakıtlar havan topu, roket ve füzelerde, üç bazlı yakıtlar ise tank silahlarında ve yüksek kalibreli silahlarda kullanılmaktadır.

Katı roket yakıtları için heterojen sistemler incelendiğinde kompozit katı yakıtlar ön plana çıkmaktadır. Kompozit yakıtlar temel olarak yakıt, bağlayıcı ve oksitleyiciden oluşmaktadır. Bu yakıtların içerisinde “yakıt” olarak metal tozları, çoğunlukla farklı parçacık boyutuna sahip alüminyum tozu kullanılmaktadır. Kompozit yakıtlarda çoğunlukla oksitleyici olarak amonyum perklorat (AP) kullanılmaktadır. Bunun dışında amonyum nitrat (AN), amonyum dinitramid (ADN), hidrozinium nitroformat (HNF) gibi oksitleyicilerin de kullanıldığı formülasyonlar mevcuttur. Bağlayıcı olarak yakıtın mekanik özellik isteleri göz önünde bulundurularak hidroksil sonlu polibütadien (HTPB), karboksil sonlu polibütadien (CTPB) ve polipropilen glikol (PPG) kullanılmaktadır (Agrawal 2010). Bu tip bağlayıcılar enerjik yapıda olamadıkları için toplam sistemin enerjisinin düşmesine neden olmaktadır. Bunun önüne geçilmesi için enerjik özellikteki glisil azid polimerleri, nitratlanmış siklodekstrin polimerleri,

nitratlanmış HTPB, poli(NIMMO), poli(BAMO), poli(AMMO) gibi polimerler de çeşitli sistemlerde kullanılmaktadır.

Kompozit sistemlerin esneklik, düşük sıcaklıklardaki mukavemet ve işlenebilirliğine yönelik özelliklerinin iyileştirilmesi için plastikleştiriciler de kullanılmaktadır. Kompozit sistemlerde kullanılan plastikleştiriciler için dioktil adipat (DOA), izodesil pelargonat (IDP), triasetin (TA), dietil ftalat (DEP) örnek olarak verilebilir. Bağlayıcılarda olduğu gibi toplam enerjinin düşürülmemesi için enerji plastikleştiriciler de kullanılmaktadır.

Kompozit sistemler için belirtilen bu bileşenler dışında yakıt içerisine yakıtın uzun süre ömrünü koruyabilmesi için antioksidanlar, yakıtın yanma hızının düzenlenebilmesi için yanma hızı katalizörleri gibi ilave katkılar da eklenmektedir. Kompozit katı yakıtlı bir motorun basit gösterimi Şekil 2.2’de paylaşılmıştır.



Şekil 2.2 Kompozit katı yakıtlı bir motorun basit gösterimi

Sıvı roket yakıtı sistemleri incelendiğinde tek bileşenli sıvı yakıtlar ve çift bileşenli sıvı yakıtlar ön plana çıkmaktadır. Çift bileşenli yakıtlar hipergolik, hipergolik olmayan ve kriyojenik olarak alt başlıklara ayrılmaktadır.

2.1.2 Piroteknik malzemeler

Piroteknik malzemelerin ortaya çıkışı ile ilgili net bir bilgi olmamasına karşın ilk kez Çin’de ya da Hindistan’da keşfedildiğine dair görüşler bulunmaktadır. İlk piroteknik malzemenin kömür tozu, potasyum nitrat ve kükürt karışımından elde edilen barut olduğu değerlendirilmektedir. Piroteknik (pyrotechnic) kelimesi Yunanca’da “pyr” ateş, ”techne” sanat sözcüklerinden türetilmiş, özetle ateş yakma sanatı olarak anılmaktadır. Piroteknik malzemeler formülasyonlarına bağlı olarak ısı, ışık, ses, duman oluşturma gibi özelliklere sahiptirler. Sahip oldukları özellikleri doğrultusunda kullanım alanları Çizelge 2.1’de özetlenmiştir (Cooper 1996).

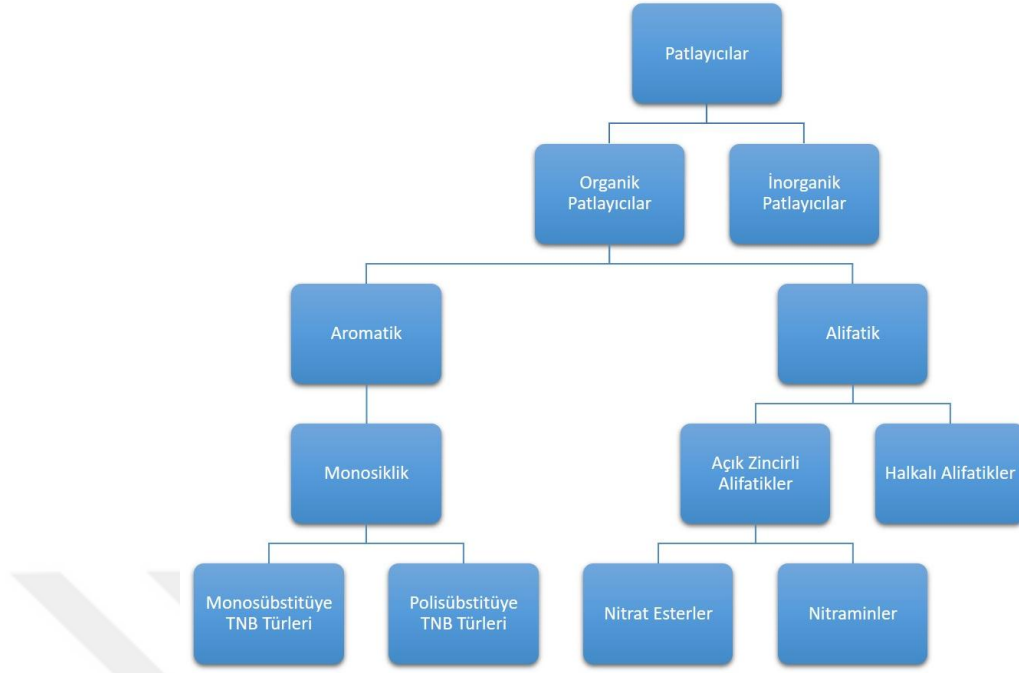
Piroteknik malzeme formülasyonları çoğunlukla yakıt, oksitleyici ve bağlayıcı malzemelerin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Formülasyon içerisinde yakıt olarak metal bazlı ya da metal olmayan bileşenler kullanılmaktadır. Metal bazlı yakıt kullanan formülasyonlarda piroteknik malzemenin yapması istenilen etkiye bağlı olarak alüminyum, krom, demir, magnezyum, titanyum, tungsten ve zirkonyum gibi metaller kullanılmaktadır. Metalik olmayan yakıt içeren formülasyonlarda ise bor, karbon, silikon, kükürt ve fosfor gibi elementler kullanılmaktadır. Piroteknik formülasyonlarda kullanılan oksitleyiciler ise yakıt olarak kullanılan bileşen için oksijen kaynağı sağlarlar ve oksitleyici tipi metalik ya da metal bazlı olmayan yakıt tipine göre seçilmektedir. Oksitleyici olarak çoğunlukla kloratlar, perkloratlar, peroksitler, kromatlar ve nitratlar kullanılmaktadır. En sık kullanılan oksitleyiciler ise sodyum ve potasyumun nitrat türevleri şeklindedir. Bağlayıcılar ise yakıt malzemesi ile oksitleyici malzemesinin birbirleri arasındaki kohezyonu arttırmak, mekanik özellikleri iyileştirmek, yakıtın hava ile olan temasını azaltmak, yanma hızını modifiye etmek, darbe ve sürtünme hassasiyeti özelliklerini iyileştirmek gibi amaçlar ile piroteknik formülasyonlara dahil edilirler. Bağlayıcı olarak parafin, balmumu, şellak gibi doğal kaynaklı malzemeler kullanıldığı gibi Viton-A, Teflon, Kel-F800, polivinilklorür, epoksi reçineler gibi sentetik malzemeler de kullanılmaktadır.

Çizelge 2.1 Piroteknik malzemelerin özellikleri ve kullanım alanları

Özellik	Sınıflandırma/Aygıt	Kullanım Alanı
Işık	Işık Vericiler -Parlak ışık saçıcılar -Sinyal Vericiler -İz bırakıcılar	Işık saçarak bulunulan yerin tespit edilmesi, farklı şekillerde sahada sinyal verilmesi, ateşlenmiş ve hareket eden mühimmatın takip edilmesi
Isı	Yangın Çıkartıcılar Ateşleyiciler	Belirlenmiş alanda yağın çıkartılması, ateşleme zincirinde patlayıcı veya roket yakıtının ateşlenmesi
Süre	Zaman Geciktiriciler -Gaz üreterek -Gaz üretmeden	Ardışık iki patlama arasında gecikme süresinin ayarlanması
Duman	Sinyal verme Gizlenme	Belirli bir alan için yer işaretleyicisi ya da gizlenme amaçlı duman üretilmesi

2.1.3 Patlayıcılar

Patlayıcı sınıfındaki ve saf haldeki enerjik maddeler yapıları yönünden kategorize edilmektedir. (Şekil 2.3). Temel olarak organik ve inorganik ayrımı ile başlayan sınıflandırma organik patlayıcılar tarafında alt başlıklara ayrılmaktadır. Organik patlayıcılar aromatik ve alifatik olmak üzere temel iki grup altında incelenmektedir. Bazı aromatik patlayıcıların fiziksel özellikleri Çizelge 2.2’de, bazı alifatik patlayıcıların fiziksel özellikleri Çizelge 2.3’te, bazı inorganik patlayıcıların özellikleri ise Çizelge 2.4’te paylaşılmıştır (Cooper 1996).



Şekil 2.3 Patlayıcıların yapıları yönünden sınıflandırılması

Çizelge 2.2 Bazı aromatik patlayıcıların fiziksel özellikleri

Aromatik Patlayıcı	Renk	Kristal Yoğunluğu, g/cm ³	Erime noktası, °C	Detonasyon Hızı/yoğunluk
Trinitrobenzen	Açık yeşil-sarı	1,76	123	7,30@1,71
Trinitrotoluen	Açık sarı	1,65	80,8	6,90@1,60
Trinitrobenzoik asit	Sarı	1,72		
Trinitroanilin (TNA)	Turuncu-kırmızı		188	7,30@1,72
Pikrik asit	Sarı	1,76	122,5	7,35@1,7
Triaminotrinitrobenzen	Parlak sarı	1,93	350	7,35@1,80
Hekzanitroazobenzen	Turuncu-kırmızı		221	
Hekzanitrostilbene	Sarı	1,74	318	
Tetranitrodibenzo tetraza pentalene	Turuncu-kırmızı	1,85	378	7,25@1,64

Çizelge 2.3 Bazı alifatik patlayıcıların fiziksel özellikleri

Alifatik Patlayıcı	Fiziksel Formu	TMD Yoğunluğu (g/cm ³)	Erime noktası (°C)	Detonasyon Hızı (mm/μs)@yoğunluk (g/cm ³)
Metil nitrat	Sıvı	1,217		6,30@1,217
Nitroglikol	Sıvı	1,48	-20	7,30@1,48
Nitrogliserin	Sıvı	1,591	2,2	7,60@1,59
PETN	Katı	1,76	141,3	8,40@1,7
EDNA	Katı	1,71	176,2	7,57@1,65
Nitroguanidin	Katı	1,71	232	8,20@1,7
RDX	Katı	1,82	204	8,75@1,76
HMX	Katı	1,96	275	9,10@1,9

Çizelge 2.4 Bazı inorganik patlayıcıların fiziksel özellikleri

İnorganik Patlayıcı	TMD (g/cm ³)	Erime noktası (°C)	Detonasyon Hızı (mm/μs)@yoğunluk (g/cm ³)
Civa fulminat	4,43	bozunma	4,25@3,00
Kurşun azid	4,8	bozunma	4,63@3,00
Gümüş azid	5,1	251	4,00@4,00
Amonyum nitrat	1,72	169,6	5,27@1,30

Askeri alanda kullanılan patlayıcılar doğrudan patlayıcının kendisi, farklı patlayıcılarla kompozisyon halde ya da farklı formülasyonlar içerisinde kullanılmaktadır. Bomba, füze ya da roket harp başlıkları, torpidolar gibi uygulamalarda kullanılan patlayıcılar ya da patlayıcı formülasyonlarında ana patlayıcı olarak görev alan malzemeler, hassasiyeti daha düşük olan ikincil patlayıcılardan (secondary explosives) seçilmektedir. Buradaki amaç mühimmatların elleçlenmesi, transfer edilmesi ve depolanması sırasındaki güvenliği artırmaktır. İkincil patlayıcı olan ana patlayıcılar, çok daha küçük miktarlardaki daha hassas patlayıcılar ile detone edilmektedir. Bu kademeli detonasyon adımları mühimmattan beklenen özelliğe ve kullanılacağı ortam koşullarına bağlı olarak birden fazla adımda gerçekleştirilebilir ve bu şekilde gerçekleştirilen detonasyon adımlarına detonasyon zinciri adı verilmektedir.

Ana patlayıcı olarak mühimmatlarda TNT, HMX, RDX gibi patlayıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır. Klasik mühimmatlarda TNT eritilerek harp başlıkları içerisine doldurulabilmektedir. TNT'nin içerisine enerjisini artırmak için eriyik haldeyken RDX ya da RDX ile birlikte mum katılarak CompB ve Cyclotol olarak bilinen patlayıcılar elde edilmektedir. Klasik mühimmatların dışındaki mühimmatlarda çoğunlukla RDX ve HMX kullanılmaktadır. Bu malzemeler ile üretilen patlayıcıları dökülebilir ve preslenebilir olmak üzere iki ana başlığa ayırmak mümkündür. Dökülebilir ve preslenebilir patlayıcı elde edilebilmesi için saf haldeki patlayıcı ya da patlayıcıların Viton, HTPB, estan polimerik malzemeler ile birlikte formülasyon haline getirilmesi gerekmektedir. Çok az sayıdaki patlayıcı doğrudan preslenerek de kullanılmaktadır. Bir polimer matrisi ve plastikleştirici ajanlar ilave edilerek elde edilen bu tip patlayıcılara plastik bağlı patlayıcılar (plastic bonded explosives, PBX) adı verilmektedir.

2.2 Enerjik Malzemelerin Kritik Özellikleri

Yeni bir enerjik malzemenin tasarlanması ve elde edilmesi için birçok kritik özelliğin güvenlik ve efektif olması yönünden karşılanması gerekmektedir. Karşılanması gereken kritik özelliklerden bir tanesinin ya da birkaçının karşılanamaması durumunda kullanım alanları kısıtlanmaktadır. Kritik özellikler sıralanacak olursa; oksijen dengesi, hassasiyet değerleri, oluşum ısısı (heat of formation), patlama ısısı ve açığa çıkan gaz miktarı, detonasyon hızı, detonasyon basıncı, patlama gücü, termal özellikleri şeklinde özetlenebilmektedir.

2.2.1 Oksijen dengesi (oxygen balance, OB)

Bir patlayıcının ya da oksitleyicinin içerisinde sahip olduğu oksijen konsantrasyonu oksijen dengesi olarak nitelendirilmektedir ve bir malzemenin oksitleyici ya da patlayıcı olarak tanımlanmasını sağlayan parametrelerden bir tanesidir ve “ Ω ” sembolü ile gösterilir. Bir malzemenin oksijen dengesi ayrıca hidrojen, karbon veya metallerin oksitlemesinin ardından geriye kalan oksijen miktarı üzerinden de tanımlanmaktadır. Oksidasyon reaksiyonundan sonra geriye fazladan oksijen kalıyor ise patlayıcı ya da

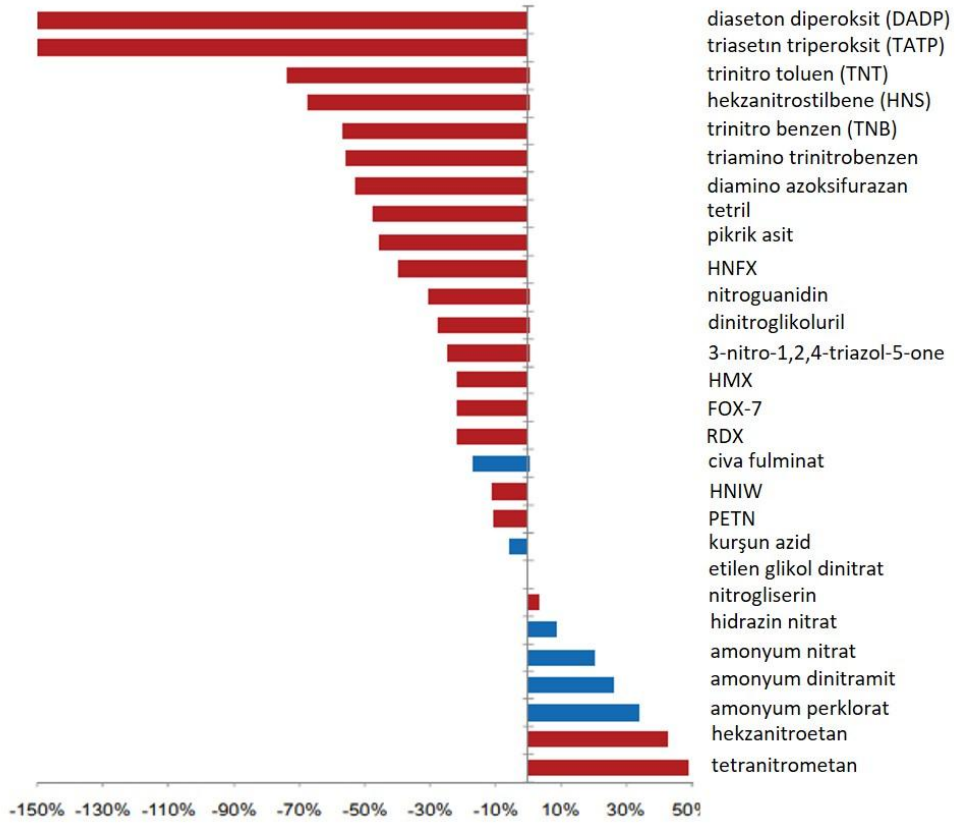
oksitleyici için pozitif oksijen dengesine sahip, tam tersi fazladan yakıt ortamda kalıyor ise negatif oksijen dengesine sahip olarak anılmaktadır. Diğer yandan fazla ya da eksik oksijen kalmayacak şekilde oksijen miktarına sahip ise sıfır oksijen dengesi olarak tanımlanmaktadır. Oksijen dengesi empirik bir formül üzerinden $C_aH_bN_cO_d$ formülüne sahip patlayıcılar için $C \rightarrow CO_2$ ve $H \rightarrow H_2O$ oksidasyonu için ihtiyaç duyulan oksijen yüzdesinden hesaplanmaktadır (Eşitlik 2.1).

$$OB, \% = \frac{(d - 2a - \frac{b}{2})}{\text{Patlayıcının Mol Kütlesi, } M} \times 1600 \quad (\text{Eşitlik 2.1})$$

Eğer patlayıcı içerisinde metal de bulunuyor ise, oksijen dengesi eşitliği aşağıdaki gibi modifiye edilmektedir. Eşitlikte “n” değeri metalik oksitlere dönüşen metal atomu sayısını ifade etmektedir (Eşitlik 2.2).

$$OB, \% = \frac{(d - 2a - \frac{b}{2} - n)}{\text{Patlayıcının Mol Kütlesi, } M} \times 1600 \quad (\text{Eşitlik 2.2})$$

Farklı tipteki enerjik malzemeler için oksijen dengesi değerleri Şekil 2.4’te paylaşılmıştır (Landenberger 2013). Çalışılacak patlayıcının oksijen dengesi değerinin bilinmesi tek başına bir patlayıcının kullanımı ya da karışım halinde kullanımı için fikir sahibi olunmasını sağlamaktadır. Örneğin TNT patlayıcısı oksijence zengin olmadığı için detone olduğunda okside olamamış karbon içeriği nedeni ile siyah duman açığa çıkmasına neden olur. TNT ve amonyum nitratın kullanıldığı amatol tipi patlayıcılarda TNT’nin OB değeri - %74 ve amonyum nitratın OB değeri + %20 olduğu için kütlece %80 amonyum nitrat ve %20 TNT ile hazırlanan patlayıcı karışımlarında toplam oksijen dengesi değeri teorik olarak + %1 olmakta ve TNT’nin patlayıcı etkisi yaklaşık %30’dan daha fazla artmaktadır.



Şekil 2.4 Bazı patlayıcıların oksijen dengesi değerleri

2.2.2 Detonasyon hızı (velocity of detonation, VOD)

Detonasyon bir patlayıcının yüksek hızlarda reaksiyon vermesi ve şok dalgası, diğer bir deyişle detonasyon dalgası, oluşturduğu bir prosestir. Detonasyon dalgası patlayıcı içerisinden yayılır ve gerçekleşen kimyasal reaksiyon ile desteklenir ve güçlenir. Patlayıcı içerisinden yayılan dalga hızına detonasyon hızı adı verilmektedir. Organik patlayıcıların detonasyon hızı bozunma sonucu açığa çıkan enerjinin bir fonksiyonudur. Bu durumda bir patlayıcının detonasyon özellikleri ve kimyasal kompozisyonu üzerinden bir ilişki kurulması mümkündür. Bunun için Rothstein ve Peterson C, H, N, O tipindeki patlayıcılar için basit doğrusal bir empirik formül geliştirmişlerdir (Eşitlik 2.3) ve teorik maksimum yoğunluktaki (theoretical maximum density, TMD) detonasyon hızının belirlenmesi için kimyasal yapı ve kimyasal bileşimi göz önünde bulundurarak F faktörünü (Eşitlik 2.4) bu eşitliğe dahil etmişlerdir (Agrawal 2010). Eşitlerde “D” sembolize edilen değer detonasyon hızını ifade etmektedir.

$$F = 0,55D + 0,26 \text{ ya da } D = (F - 0,26)/0,55 \quad (\text{Eşitlik 2.3})$$

$$F = \frac{100}{MW} * \left[n(O) + n(N) - \left(\frac{n(H)}{2n(O)} \right) + \left(\frac{A}{3} \right) - \left(\frac{n(B)}{1,75} \right) - \left(\frac{n(C)}{2,5} \right) - \left(\frac{n(D)}{4} \right) - \left(\frac{n(E)}{5} \right) \right] - G \quad (\text{Eşitlik 2.4})$$

G = sıvı patlayıcılar için 0,4, katı patlayıcılar için 0

A = aromatik patlayıcılar için 1, diğer patlayıcılar için 0

MW = molekül ağırlığı

$n(O)$ = oksijen atomları sayısı

$n(N)$ = azot atomları sayısı

$n(H)$ = hidrojen atomları sayısı

$n(B)$ = CO_2 ve H_2O oluşturabilecek fazladan oksijen atomları

$n(C)$ = karbon ile çift bağ yapan oksijen atomlarının sayısı

$n(D)$ = karbona C-O-R şeklinde bağlanmış olan oksijen atomları sayısı ($R = H, NH_4$ ya da C)

$n(E)$ = nitrat-ester ya da nitrat tuzu olarak nitrat grubu sayısı

Bu eşitlikte F değeri molekül formülü, kimyasal yapı, fiziksel form üzerinden oluşturulmakta ve diğer fiziksel-kimyasal özellikler ve termodinamik özelliklere ihtiyaç duyulmadan hesaplama yapılmasına olanak sağlamaktadır.

Detonasyon hızının hesaplanmasında kullanılan diğer bir eşitlik ise Kamlet-Jacob eşitliğidir (Eşitlik 2.5) (Teipel 2005). Bu eşitlikte patlayıcının yoğunluğu ve detonasyon ısısı yer almaktadır.

$$D = A. \left[N. M^{0,5}. (-\Delta H_d^\circ)^{0,5} \right]^{0,5}. (1 + B. \rho_0) \quad (\text{Eşitlik 2.5})$$

D = detonasyon hızı (mm/ μ s)

$A = 1,01$

$B = 1,3$

N = gram patlayıcı başına mol gaz

M = gazın ortalama molekül ağırlığı (g)

ΔH_d° = detonasyon ısısı (cal/g)

ρ_0 = patlayıcının yoğunluğu (g/cm³)

Toz patlayıcıların bir formülasyon içerisinde kullanılmadan detonasyon hızının belirlenmesi çoğunlukla teorik olarak hesaplanmaktadır. Bunun temel nedeni toz haldeki bir patlayıcının bir formülasyon haline getirilmeden tam performansta detone edilmesinin mümkün olmamasıdır.

2.2.3 Detonasyon basıncı (detonation pressure, DP)

Bir patlayıcının detonasyon basıncı, şok dalgasının dinamik pik basıncıdır. Detonasyon basıncı deneysel olarak ya da Eşitlik 2.3’de verilmiş olan D değerini kullanarak Chapman-Jouguet Basıncı (P_{CJ}) eşitliği ile hesaplanmaktadır (Eşitlik 2.6) (Agrawal 2010).

$$P_{CJ} = 93,3D - 456 \quad (\text{Eşitlik 2.6})$$

Detonasyon hızının teorik olarak hesaplanması için kullanılan diğer bir eşitlik ise Kamlet-Jacob eşitliğidir (Eşitlik 2.7) (Teipel 2005).

$$P_{CJ} = K \cdot \rho_0^2 \cdot [N \cdot M^{0.5} (-\Delta H_d^\circ)^{0.5}] \quad (\text{Eşitlik 2.7})$$

P_{CJ} = detonasyon basıncı (kbar)

$K = 15,85$

ρ_0 = patlayıcının yoğunluğu (g/cm^3)

N = gram patlayıcı başına mol gaz

M = gazın ortalama molekül ağırlığı (g)

ΔH_d° = detonasyon ısısı (cal/g)

2.2.4 Yoğunluk

Bir patlayıcının sahip olduğu yoğunluk değeri belirli bir hacimde sıcak halde ve yüksek basınçta gaz formunda sahip olduğu potansiyel enerji için bir değerdir. Bir patlayıcının detonasyon hızı patlayıcının yoğunluk değeri ile doğrudan ilişkilidir (Olinger 2005).

Detonasyon hızının hesaplandığı eşitliklerde de görülebileceği gibi yoğunluk değeri çarpan olarak gelmektedir. Aynı patlayıcının farklı yoğunluklardaki detonasyon hızı değişeceği için detonasyon hızı değerleri genellikle literatürde yoğunluk değeri ile birlikte verilmektedir.

2.2.5 Darbe hassasiyeti

Darbe hassasiyeti değeri bir patlayıcının darbe etkisi ile detonasyona, yanmaya, parlamaya, tutuşmaya ya da bozunmaya uğraması için gereken minimum darbe etkisini tanımlayan enerji miktarı olarak tanımlanmaktadır. Bu değer bir patlayıcının üretim adımları, transfer adımları, elleçleme adımları, kullanım alanı ve kullanım şekli için öne çıkan güvenlik parametrelerinden bir tanesidir ve Joule (J) değeri ile tanımlanmaktadır. Bir patlayıcının darbe hassasiyeti değeri farklı yöntemlerle ölçülüyor olmasına karşın ölçüm için temel etken patlayıcı üzerine belirli bir ağırlığın belirli bir mesafeden bırakılmasına dayanmaktadır. NATO'nun (North Atlantic Treaty Organization) referans aldığı Allied Ordnance Publication-7 (AOP-7) (Manual of Data Requirements and Tests for the Qualification of Explosive Materials for Military Use) dokümanında farklı tipte patlayıcılar için tanımlanmış olan test parametreleri, test yöntemleri ve limitler belirlenmiştir. Darbe hassasiyeti ölçüm yöntemleri için AOP-7 dokümanı STANAG 4489 dokümanına referans vermektedir. Bu doküman içerisinde BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung), ERL (Explosives Research Laboratory) gibi farklı test yöntemlerinin hangi şekilde, ne kadar malzeme ve hangi analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmesi gerektiği tanımlanmaktadır ve bu dokümanlar standart olarak kabul edilmektedir. Bazı patlayıcılar için darbe hassasiyeti değerleri Çizelge 2.5'te paylaşılmıştır (Agrawal 2010). Bu değerler malzemenin saflığına, parçacık boyutuna, testin yapıldığı ortamın şartlarına göre değişiklik gösterebilmektedir.

Çizelge 2.5 Bazı patlayıcıların darbe hassasiyeti değerleri

Patlayıcı	h_{50} , J
Kurşun azid	2,5 - 4,0
Civa fulminat	2,5 – 5,0
Trinitrotoluen (TNT)	15
Pikrik asit	7,4
Trinitro benzen (TNB)	7,4
Nitrogliserin (NG)	0,2
Etilen glikol dinitrat	0,2
Dietilen glikol dinitrat	0,1
Trietilen glikol dinitrat	12,7
Pentaeritritol tetranitrat (PETN)	2 - 3
Tetrit	2 - 3
Nitroguanidin	> 49
Siklotrimetilen trinitramin (RDX)	7,4
Siklotetrametilen trinitramin (HMX)	7,5
Hekzanitrohekzaazawurtzitan (HNIW)	4,0
Triamino trinitrobenzen (TATB)	50,0
Hekzanitrostilben (HNS)	5,0
Amonyum nitrat	50
Amonyum perklorat	15,0-25,0
Amonyum dinitramid	3,0-5,0

2.2.6 Sürtünme hassasiyeti

Sürtünme hassasiyeti değeri darbe hassasiyeti değerinde olduğu gibi patlayıcının üretim adımları, transfer adımları, elleçleme adımları, kullanım alanı ve kullanım şekli için öne çıkan güvenlik parametrelerinden bir tanesidir ve Newton (N) değeri ile tanımlanmaktadır. AOP-7 dokümanı STANAG 4487 dokümanına referans vermektedir. Bu doküman içerisinde BAM, veya “Rotary Friction” gibi farklı test yöntemlerinin hangi şekilde, ne kadar malzeme ve hangi analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmesi gerektiği tanımlanmaktadır ve bu dokümanlar standart olarak kabul edilmektedir.

2.2.7 Şok hassasiyeti

Şok hassasiyeti bir patlayıcının başka bir patlayıcının patlamasından etkilenme hassasiyeti olarak özetlenebilir ve belirli bir birim ile ifade edilemez. Yüksek patlayıcılar için bu hassasiyet değeri, detonasyonu bir patlayıcıdan diğerine bir ortam üzerinden iletme, kritik çap gibi değerler üzerinden ifade edilmeye çalışılmaktadır.

2.2.8 Oluşum ısısı (heat of formation)

Bir patlayıcının oluşum ısısı değeri, o patlayıcının kimyasal karakteri ve patlayıcı özelliklerinin belirlenmesinde yüksek önem taşımaktadır. Bilindiği üzere reaksiyon sonucu oluşan kimyasal bir malzeme reaksiyon sırasında ısı almakta ya da vermektedir ve bu alınan ya da verilen ısıya oluşum ısısı adı verilmektedir. Oluşum ısısı değeri gram molekül başına düşen kilokalori olarak ifade edilir ve negatif ya da pozitif olabilir. Pozitif oluşum ısısı değeri reaksiyonun dışarıdan ısı aldığını (endotermik), negatif oluşum ısısı değeri ise reaksiyonun dışarıya ısı verdiğini (ekzotermik) ifade etmektedir. Bir patlayıcının oluşum ısısı patlayıcının ısı içeriği (entalpi) ve patlayıcı oluşturan elementlerin ısı içeriği arasındaki net farka eşittir ve bu tanımlamaya göre bir patlayıcının oluşum ısısı ısı içeriğine eşittir. Bir patlamadan açığa çıkan net ısı değeri patlamadan açığa çıkan ürünlerin toplam oluşum ısısından patlayıcının kendisinin

oluşum ısısının çıkarılması ile elde edilmektedir. Bazı patlayıcılara ait oluşum ısısı değerleri Çizelge 2.6’da verilmiştir (Agrawal 2010).

Oksijen varlığında karbon ve hidrojenin oksidasyonu gerçekleşebilmektedir. Bu durumda patlama ısısı doğrudan OB değeri ile ilişkili hale gelmektedir ve sıfır OB değerinde maksimum değerine ulaşmaktadır. Patlayıcının içerisinde bulunan oksijen miktarı içinde bulunan karbon ve hidrojeni tamamen karbondioksit ve suya oksitleyebiliyorsa patlama ısısı değeri optimum ya da maksimum seviyededir. Patlama ısısının ve patlayıcı performansının belirlenmesinde patlama sırasında açığa çıkan gaz ürünlerin kompozisyonu da önem arz etmektedir. Bir patlama sırasında açığa çıkan gaz hacmi de patlayıcının yapmış olduğu iş için bilgi vermektedir.

Çizelge 2.6 Bazı patlayıcıların oluşum ısısı değerleri

Patlayıcı	$\Delta H_f/\text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta H_f/\text{kJ mol}^{-1}$
Kurşun azid	+1612	+469
Civa fulminat	+1354	+386
Trinitrotoluen (TNT)	-115	-26
Pikrik asit	-978	-224
Trinitro benzen (TNB)	-135	-28,7
Nitrogliserin (NG)	-1674	-380
Etilen glikol dinitrat	-1704	-259
Dietilen glikol dinitrat	-2120	-415,7
Trietilen glikol dinitrat	-2506	-601,7
Pentaeritritol tetranitrat (PETN)	-1703	-538
Tetrit	+118	+34
Nitroguanidin	-913	-95
Siklotrimetilen trinitramin (RDX)	+279	+62
Siklotetrametilen trinitramin (HMX)	+253	+75
Hekzanitrohekzaazawurtzitan (HNIW)	+1006	+460
Triamino trinitrobenzen (TATB)	-597	-154

Çizelge 2.6 Bazı patlayıcıların oluşum ısıları değerleri (devam)

Patlayıcı	$\Delta H_f/\text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta H_f/\text{kJ mol}^{-1}$
Hekzanitrostilben (HNS)	+128	+58
Amonyum nitrat	-4428	-355
Amonyum perklorat	-2412	-283
Amonyum dinitramid	-1087	-148

2.2.9 Patlama ısıları ve gaz ürünler

Bir patlayıcı detonasyona uğradığında çoğunlukla oksidasyon reaksiyonları üzerinden ısı formunda ani enerji açığa çıkmaktadır. Adyabatik koşullar altında açığa çıkan bu ısıya patlama ısıları adı verilmektedir ve Q sembolü ile gösterilir. Q değeri bir patlayıcının karakteri ile ilgili önemli bilgiler sağlamakta ayrıca çalışma kapasitesi ile ilgili de bilgi vermektedir. Örneğin ikincil yüksek patlayıcılar ve katı roket yakıtları yüksek Q değerine sahiptir. Patlama ısıları ayrıca patlama ürünlerinin oluşum ısıları ile patlayıcının oluşum ısısının farkı ile de tanımlanmaktadır. Patlayıcıların oluşum ısıları patlayıcı molekülündeki atomların ayrı ayrı bağ enerjileri üzerinden de hesaplanabilmektedir. Öte yandan patlama sonucu açığa çıkan karbon dioksit, karbon monoksit, su gibi bileşenlerin de oluşum ısıları literatürden bilinmektedir. Bu durum bir patlamanın oluşum ısısının hesaplanabilmesine olanak tanımaktadır. Bazı patlayıcıların hesaplama yoluyla elde edilmiş Q değerleri Çizelge 2.7’de verilmiştir. Patlama ısıları ayrıca deneysel olarak bomba kalorimetresi ile de belirlenebilmektedir (Agrawal 2010).

Çizelge 2.7 Bazı patlayıcıların patlama ısıları değerleri

Patlayıcı	$\Delta H/J\ g^{-1}$	$\Delta H/cal\ g^{-1}$
Kurşun azid	1610	385
Civa fulminat	1735	415
Trinitrotoluen (TNT)	3720	925
Pikrik asit	3350	801
Trinitro benzen (TNB)	3876	926
Nitrogliserin (NG)	6214	1485
Etilen glikol dinitrat	6730	1610
Dietilen glikol dinitrat	4141	990
Trietilen glikol dinitrat	3317	793
Pentaeritritol tetranitrat (PETN)	5940	1365
Tetrit	4166	996
Nitroguanidin	2730	653
Siklotrimetilen trinitramin (RDX)	5297	1266
Siklotetrametilen trinitramin (HMX)	5249	1255
Hekzanitroheksaazawurtzitan (HNIW)	6084	1554
Triamino trinitrobenzen (TATB)	3062	732
Hekzanitrostilben (HNS)	4008	958
Amonyum nitrat	1441	344
Amonyum perklorat	1972	471
Amonyum dinitramid	2668	638

2.2.10 Termal özellikler

Bir patlayıcının erime sıcaklığı, bozunma sıcaklığı, kendi kendine ateşlenme sıcaklığı (auto-ignition), sıcaklığa bağlı olarak faz değiştirip değiştirmediği gibi termal özellikleri, patlayıcının kullanım şekli, kullanım alanı, formülasyon haline getirilirken proses parametreleri gibi birçok konuda belirleyici faktörlerden biridir. Bu kritik özelliklerin belirlenmesi için farklı tipte patlayıcılara yönelik farklı test karakterizasyon yöntemleri bulunmakla birlikte temel karakterizasyon yöntemleri Diferansiyel Taramalı

Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter, DSC), Termal Gravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis, TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (Differential Thermal Analysis, DTA) ön plana çıkmaktadır. Farklı patlayıcılara göre belirlenmiş termal karakterizasyon testleri AOP-7 dokümanında tanımlanmış olup test parametreleri STANAG 4515 “Explosives. Thermal Analysis Using Differential Thermal Analysis (DTA). Differential Scanning Calorimetry (DSC), Heat Flow Calorimetry (HFC), and Thermogravimetric Analysis (TGA)” içerisinde tanımlanmıştır. Belirtilen DSC ve TGA testleri patlayıcı malzemenin temas ettiği ya da edebileceği enerjik olmayan diğer bileşenlerle kimyasal uyumluluğunun belirlenmesinde de kullanılmaktadır. Patlayıcı, diğer bileşen ve patlayıcı ile diğer bileşenin karşım hali ayrı ayrı teste alınarak DSC ile bozunma pikinin yerinin değişimi ya da TGA ile sıcaklığa bağlı kütle kaybındaki değişim miktarı gözetilerek malzemelerin birbirleri ile kimyasal uyumluluğu değerlendirilebilmektedir. İlgili uyumluluk testleri ve kabul kriterleri STANAG 4147 “Chemical Compatibility of Ammunition Components with Explosives (Non-Nuclear Applications)”içerisinde tanımlanmıştır.

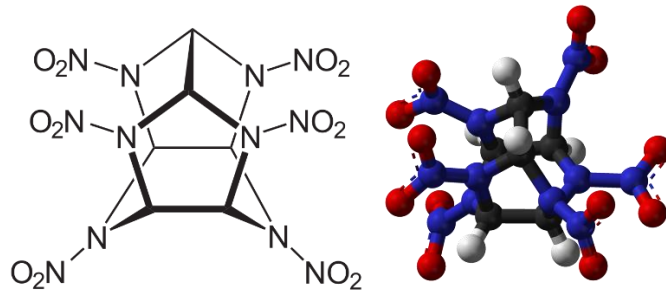
2.2.11 Vakum termal kararlılık

Patlayıcıların termal kararlılığının ve/veya temas içerisinde bulunduğu diğer bileşenler ile uyumluluğunun değerlendirilmesinde kullanılan diğer bir parametre ise vakum termal kararlılık özellikleridir. Bu özellik bir patlayıcının maruz kalacağı ortamda güvenli bir şekilde kullanılıp kullanılamayacağının da belirlenmesinde etkilidir. AOP-7 dokümanında farklı tipte patlayıcılar için farklı yöntemlerle testler ve limitler belirlenmiştir. Farklı yöntemler ile testlerin nasıl gerçekleştirileceği, numune hazırlığı, test parametreleri gibi detaylara STANAG 4556“Explosives: Vacuum Stability Test” içerisinde yer verilmiştir. Bir malzemenin vakum termal kararlılığı belirlenirken ısıtma hücreleri içerisine patlayıcılar alınarak ısıtılmakta, bu esnada malzeme üzerine vakum uygulanarak toplam açığa çıkan gaz miktarı ölçülmektedir.

2.3 Çalışmalarda Kullanılan Enerjik Malzemelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.3.1 Hekzanitrohekzaazoizowurtzitan – HNIW

HNIW patlayıcısı ticari adıyla CL-20, 2,4,6,8,10,12-hekzanitro-2,3,4,6,8,10-hekzaazatetrasiklododekan kimyasal adıyla bilinmektedir ve kimyasal yapısı Şekil 2.5'te verilmiştir. HNIW yüksek enerjili patlayıcı sınıfındadır ve poliazapolisiklik kafesli polinitramin yapısındadır. HNIW ilk kez 1987 yılında Nielsen tarafından Amerika Birleşik Devletleri Kaliforniya'da China Lake bölgesinde faaliyet gösteren Naval Air Warfare Center'da sentezlenmiştir ve 20. denemede istenilen ürünün elde edilmesi ve faaliyet gösterilen China Lake bölgesinin baş harflerini alarak CL-20 adını almıştır ve patentlenmiştir (Nielsen 1997). Yapısında sahip olduğu altı adet N-NO₂ grubu sayesinde yüksek oksitleyici-yakıt oranına sahiptir ve bu özelliği sayesinde HMX ve RDX'ten daha yüksek detonasyon hızına sahiptir. HNIW patlayıcısının teorik olarak 24 farklı konformasyonu bulunmasına karşın pratikte α , β , γ , ϵ , δ , ζ formları bulunmaktadır. Bu 6 farklı formdan ϵ -formu diğer formlara kıyasla daha yüksek simetriye sahiptir ve bu sayede morfolojik olarak oda sıcaklığında diğer formlara kıyasla daha karardır. α -formu ise termodinamik olarak en karardlı formu olmasına karşın darbe sürtünme hassasiyeti değerleri yönünden diğer formlara kıyasla daha hassastır. Farklı polimorfların farklı yoğunluk özellikleri buna bağlı olarak farklı detonasyon hızı değerleri bulunmaktadır. HNIW'nin ϵ -formu 2,04 g/cm³ yoğunluk değerine sahip olup bilinen organik moleküller içerisinde en yüksek yoğunluğa sahiptir (Teipel 2005). Farklı polimorfların yoğunluk değerleri ve detonasyon hızı değerleri HMX ile karşılaştırılmalı olarak Çizelge 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.5 HNIW patlayıcısı molekül yapısı

Çizelge 2.8 Farklı HNIW polimorflarının yoğunluk ve detonasyon hızı değerleri

Özellik	γ -HNIW	α -HNIW	β -HNIW	ε -HNIW	HMX
Yoğunluk (g/cm ³)	1,92	1,97	1,99	2,04	1,91
Detonasyon hızı (m/s)	9380	9380	9380	9660	9100

HNIW patlayıcısının diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.9’da paylaşılmıştır (Klapötke 2018).

Çizelge 2.9 HNIW patlayıcısının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
CAS Numarası	135285-90-4
Kimyasal Formülü	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂
Molekül Ağırlığı, g/mol	438,23
Özkütle, g/cm ³	2,044
Erime Noktası, °C	240
Bozunma Sıcaklığı, °C (DSC 5°C/dakika)	224
Oksijen Dengesi (CO ₂ ve H ₂ O) (%)	20
Detonasyon hızı, m s ⁻¹	9778@TMD
Darbe Hassasiyeti, J	4
Sürtünme Hassasiyeti, N	54

HNIW sentezi birden fazla basamakta gerçekleştirilebilmektedir. İlk basamakta kafes yapısının oluşturulabilmesi için gliyoksal ve benzil amin asit katalizörlüğünde reaksiyona sokulmasıyla heksabenzilhekzaazawurtzitan (HBIW) elde edilmektedir. Bu adımdan sonra HBIW malzemesi Pd/C gibi katalizörlerin kullanıldığı katalitik hidrojenasyon ile debenzilasyon reaksiyonuna sokularak 4 benzil grubunun asetil gruplarıyla yer değiştirmesi sağlanır ve Tetraasetildibenzilhekzaazawurtzitane (TADBIW) elde edilir. Bu adımdan sonra HNIW’ye ulaşmak için farklı ara ürünler üzerinden reaksiyonlar literatürde önerilmiş olmasına karşın yüksek verimle HNIW eldesi için önerilen yöntem yine katalitik hidrojenasyon reaksiyonu ile TADBIW’dan

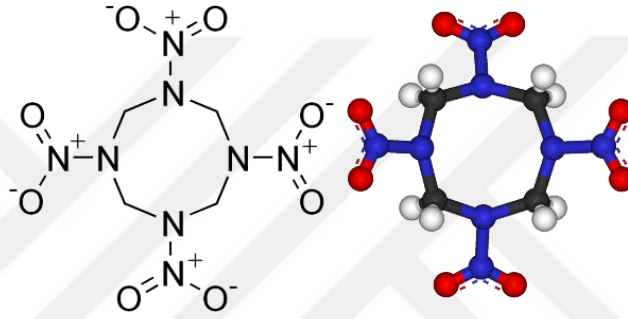
tetrasetilhekzaazaisowurtzitane (TAIW) elde edilmesi ardından nitrolama reaksiyonu ile HNIW elde edilmesi tercih edilmektedir. HNIW nitrasyon reaksiyonu için sülfürik asit ve nitrik asit karışımı kullanılmaktadır. Nitrolama reaksiyonundan sonra elde edilen HNIW çoğunlukla hidratlı polimorfu olan α -formu şeklindedir. Yukarıda da belirtildiği gibi darbe hassasiyeti yönünden diğer polimorflara kıyasla daha hassas olan bu form çeşitli çözücü/anti-çözücü sistemleri kullanılarak rekristalize edilmekte ve askeri alanda tercih edilen ε -formu elde edilmektedir. Askeri alanda kullanılan ε -formu için tanımlanmış olan spesifikasyonlar STANAG 4566, “Specification for ε -CL-20 (Hexanitronexaazaisowurtzitane) for Deliveries from One NATO Nation to Another” dokümanı içerisinde tanımlanmıştır. İlgili spesifikasyon değerleri Çizelge 2.10’da paylaşılmıştır. Askeri alandaki kullanım alanları incelendiğinde HNIW malzemesi katı yakıtlı roket motoru formülasyonlarında, detonatör uygulamalarında ve harp başlığı uygulamalarında kullanıldığı görülmektedir. HMX, RDX gibi diğer yüksek patlayıcılara kıyasla üretim maliyetinin yüksek olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. 1 kg HNIW patlayıcısı dünya genelinde 1000 EUR gibi fiyatlara mal edilebilmektedir. FTKR (Füze Teknolojileri Kontrol Rejimi) ya da diğer adıyla MTCR (Missile Technology Control Regime) içerisinde yer alması ticari olarak satışına da çeşitli kısıtlamalar getirmektedir.

Çizelge 2.10 HNIW patlayıcısı için askeri standart isterleri

Özellik	Değer
Kimyasal Analiz	
CL-20 Miktarı (Kütlece %)	$\geq 98,0$
Nitramin Dönüşümü (Kütlece %)	$\geq 99,0$
Diğer Safsızlıklar (Kütlece %)	$\leq 1,0$
Faz Saflığı - % epsilon (%)	$\geq 95,0$
Parçacık Yoğunluğu	
Gaz Piknometresi ile	$\geq 2,02$
Flotasyon ile	$\geq 2,02$
Sıvı Piknometresi ile	$\geq 2,02$
Asetonda Çözünmeyen Madde İçeriği (%)	$\leq 0,5$
Asidite (meq/100 g)	$\leq 0,2$

2.3.2 HMX – “Her Majesty’s Explosive”

HMX patlayıcısı 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazoktan ya da siklotetrametilen tetranitramin kimyasal adına sahip olup genellikle oktogen, “High Melting Explosive”, “Her Majesty’s Explosive”, “High Molecular Weight-RDX” adlarıyla da anılmaktadır ve kimyasal yapısı Şekil 2.6’da paylaşılmıştır. HMX ilk kez 1941 yılında Bachmann tarafından RDX (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan ya da hekszogen ya da siklonit) sentezi reaksiyonu sırasında keşfedilmiştir ve nitroamin türevi yüksek patlayıcıdır.



Şekil 2.6 HMX patlayıcısı molekül yapısı

HMX kristal yapıda olup dört farklı polimorfa sahiptir. Bu formlardan α , β , γ , δ olarak tanımlanmış olup α , β , γ formları oda sıcaklığında bulunabiliyorken bu formların tamamı 160°C sıcaklığın üzerinde δ formuna dönüşmektedir. α , β , γ formlarından darbe hassasiyeti en düşük olan formu β formu olup HMX’in kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.11’de verilmiştir (Klapötke 2018).

HMX patlayıcısı çoğunlukla RDX ile karşılaştırılmakta olup RDX’e kıyasla daha yüksek kimyasal kararlılığa, daha yüksek yoğunluğa, daha yüksek detonasyon hızına ve daha yüksek erime noktasına sahiptir.

Çizelge 2.11 HMX patlayıcısının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
CAS Numarası	2691-41-0
Molekül Formülü	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈
Molekül Ağırlığı, g/mol	296,16
Özkütle, g/cm ³	1,905 @ TMD
Erime Noktası, °C	285
Bozunma Sıcaklığı, °C (DSC 5°C/dakika)	276
Oksijen Dengesi	-21,6
Oluşum Isısı, kJ/mol	104,8
Detonasyon hızı, m s ⁻¹	9286
Darbe Hassasiyeti, J	6,40
Sürtünme Hassasiyeti, N	120-154

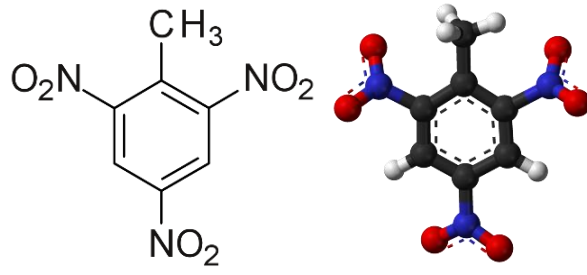
HMX patlayıcısı heksamminin asetik asit ve asetik anhidrit içerisindeki amonyum nitrat ve nitrik asit ile nitrasyonu ile sentezlenmektedir. HMX askeri alanda detonator ünitelerinde harp başlığı uygulamalarında, polimer ya da plastik bağlı patlayıcılarda (PBX-plastic bonded explosives), çukur imlalı hap başlıklarında kullanılmaktadır. Askeri alanda kullanılacak HMX patlayıcısı darbe ve sürtünme hassasiyeti değerleri yönünden β formda tercih edilmektedir. Harp başlığı uygulamalarında plastik bağlı olarak kullanılan formülasyonlarda yüksek pakitleme istenildiği için farklı parçacık boyutlarına sahip HMX patlayıcıları bir arada kullanılmaktadır. HMX sentezlenirken reaksiyonun doğası gereği içerisinde farklı miktarlarda RDX patlayıcısı da kalabilmektedir. Askeri alanda kullanılan HMX patlayıcıları içerisinde barındırdığı RDX miktarı ve parçacık boyutuna göre farklı tiplere ve sınıflara sahiptir. Farklı tipteki ve sınıftaki HMX patlayıcıları için gereksinimler MIL-DTL-45444, “Detail Specification: HMX (Cyclotetramethylenetetranitramine)” dokümanı içerisinde tanımlanmıştır. Doküman içerisinde verilmiş isterler ve limitler Çizelge 2.12’de paylaşılmıştır.

Çizelge 2.12 HMX patlayıcısı askeri standart isterleri

Özellik	Grade A	Grade B
Alpha HMX içeriği, kütlece %, maks.	0,10	0,10
HMX İçeriği, kütlece %, min.	93	98
RDX İçeriği, kütlece %, maks.	7	2
Erime noktası, °C, min.	277	277
Çözünmeyen Partikül Sayısı	USS No. 40 sieve, maks. 0 USS No. 60 sieve, maks. 5	USS No. 40 sieve, maks. 0 USS No. 60 sieve, maks. 5
Asetondan Çözünmeyen Madde İçeriği, ağırlıkça %, maks.	0,05	0,05
Çözünmeyen İnorganik Malzeme İçeriği, kütlece %, maks.	0,03	0,03
Asidite, kütlece %, maks.	0,02	0,02

2.3.3 Trinitrotoluen – TNT

TNT patlayıcısı 2,4,6-Trinitrotoluen ya da 2-Metil-1,3,5-trinitrobenzen kimyasal adıyla bilinmekte olup kimyasal yapısı Şekil 2.7’de paylaşılmıştır. TNT ilk kez 1863 yılında Alman kimyager Julius Willbrand tarafından sentezlenmiş olup sarı boya olarak kullanılmıştır. TNT’nin patlayıcı özellikleri ise 1891 yılında diğer bir Alman kimyager olan Carl Haussermann tarafından keşfedilmiştir. TNT patlayıcı olarak ilk kez 1905 yılında Rus-Japon savaşında kullanılmış ve sonrasındaki birçok savaşta kullanılan patlayıcıların temelini oluşturmuştur.



Şekil 2.7 TNT patlayıcısı molekül yapısı

TNT'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.13'te paylaşılmıştır (Klapötke 2018). TNT'nin sentezi üç adımda gerçekleştirilmektedir. İlk olarak tolüen sülfürik asit ve nitrik asit karışımı kullanılarak mononitrotoluen (MNP) elde edilmekte, ardından MNP tekrar nitrolanarak dinitrotoluen (DNT) elde edilmektedir. Yüksek saflıkta TNT elde edilebilmesi için DNT susuz nitrik asit ve oleum karışımı içerisinde nitrolanmaktadır. Bu şekilde elde edilen TNT içerisinde daha az kararlı TNT izomerleri bulunacağı için ilave yıkama ve saflaştırma adımları uygulanarak istenilen nitelikte TNT elde edilmektedir.

Çizelge 2.13 TNT patlayıcısının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
CAS Numarası	118-96-7
Molekül Formülü	$C_7H_5N_3O_6$
Molekül Ağırlığı, g/mol	227,13
Özkütle, g/cm ³	1,654@TMD
Erime Noktası, °C	80,35
Bozunma Sıcaklığı, °C (DSC 5°C/dakika)	290
Oksijen Dengesi	-74
Oluşum Isısı, kJ/mol	-55,5
Detonasyon hızı, m s ⁻¹	6950
Darbe Hassasiyeti, J	15
Sürtünme Hassasiyeti, N	353

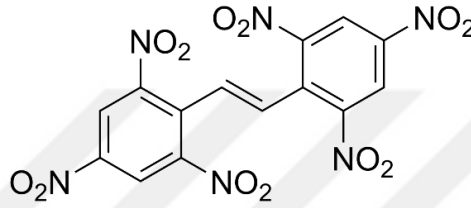
TNT patlayıcısı düşük erime sıcaklığı ve termal kararlılığının yüksek olması nedeni ile eriyik halden doğrudan harp başlıkları içerisine dolum yapılarak kullanılabilir. OB değerinin negatif ve yüksek olması patlamanın ardından yüksek duman ve partikül oluşturmaya sebep olmaktadır. Hem TNT'nin maliyetinin azaltılması hem de toplam OB değerinin yükseltilmesi için içerisine farklı oranlarda amonyum nitrat (AN) ilavesi gerçekleştirilerek Amatol adı verilen patlayıcılar elde edilmektedir. Ayrıca eriyik haldeki TNT içerisine RDX ilave edilerek CompB (composition B) ve "Cyclotol" adı verilen patlayıcılar elde edilmektedir. Askeri alanda kullanılabilecek TNT'nin gereksinimleri MIL-DTL-248 dokümanı içerisinde tanımlanmış olup Çizelge 2.14'te bu gereksinimler ince plakalar halindeki parçacık (flake) formundaki TNT (Tip I), kristal yapıdaki TNT (Tip II), ve kristal ya da plaka halinde de olsa katılma noktası minimum 80,2 °C olan TNT (Tip III) ayrı ayrı verilmiştir.

Çizelge 2.14 TNT patlayıcısı askeri standart istekleri

Özellik	Tip I veya Tip III	Tip II
Form	Pul (flake) ya da kristal form	Kristal form
Renk	No.30257'den daha koyu olmayan	Açık sarı
Katılma noktası, °C	80,20 min.	80,40 min.
Nem, %	0,10 maks.	0,10 maks.
Asidite (sülfürik asit), %	0,02 maks.	0,02 maks.
Alkalinite	-	-
Çözünmeyen madde miktarı, %	0,05 maks.	0,05 maks.
Sodyum, %	0,001 maks.	0,001 maks.
ERL darbe hassasiyeti	Yalnızca Tip III için	U/D
ABL sürtünme hassasiyeti	Yalnızca Tip III için	U/D
Vakum termal kararlılık	Yalnızca Tip III için	U/D
Detonasyon hızı	Yalnızca Tip III için	U/D

2.3.4 Hekzanitrostilben – HNS

HNS patlayıcısı yüksek termal kararlılığa sahip ve yüksek patlayıcısı sınıfında yer almaktadır. HNS'nin IUPAC isimlendirmesi 1,1'-[(E)-Etan-1,2-diyil]bis(2,4,6-trinitrobenzen, yaygın kullanımı ise 2,2',4,4',6,6'-hekzanitrostilben olan patlayıcının molekül yapısı Şekil 2.8'de, fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.15'te paylaşılmıştır (Klapötke 2018).



Şekil 2.8 HNS patlayıcısı molekül yapısı

HNS yüksek erime noktası ve yüksek kararlılığı ile yüksek sıcaklık ortamı oluşan petrol çıkarma operasyonlarında ya da uzay uygulamalarındaki düşük sıcaklık şartlarında kullanılabilir. Geniş bir sıcaklık aralığında faz geçişi göstermemesi, düşük darbe ve sürtünme hassasiyeti değerleri yönünden tercih edilen bir patlayıcıdır.

Çizelge 2.15 HNS patlayıcısının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
CAS Numarası	20062-22-0
Molekül Formülü	C ₁₄ H ₆ N ₆ O ₁₂
Molekül Ağırlığı, g/mol	450,23
Özkütle, g/cm ³	1,740
Erime Noktası, °C	316-321
Bozunma Sıcaklığı, °C (DSC 5°C/dakika)	320
Oksijen Dengesi	-67,52
Oluşum Isısı, kJ/mol	67
Detonasyon hızı, m s ⁻¹	7040@TMD
Darbe Hassasiyeti, J	5 (<100µm)
Sürtünme Hassasiyeti, N	>360

HNS'nin ilk sentezi Shipp tarafından gerçekleştirilmiş olup, tir-nitrobenzil bromürün alkolü potasyum hidroksit çözeltisi ile reaksiyona sokulması ile elde edilmiştir (Shipp 1964). Shipp daha sonra TNT'nin THF ve metanol içerisindeki çözeltisinin %5'lik sodyum hipoklorit çözeltisiyle reaksiyona sokulmasıyla TNT'nin trinitrobenzil klorüre dönüşmesi ve bu ara bileşiğin NaOH ile reaksiyon vermesiyle HNS ve HNBiB (hekzanitrobibenzil) eldesine yönelik yöntemin patentini almıştır (Shipp 1970). Daha sonrasında farklı katalizörler ve çözücü sistemlerinin kullanıldığı sentez rotaları araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir.

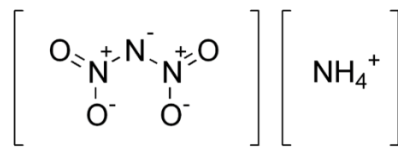
TNT'den çıkılarak elde edilen HNS, içerisinde reaksiyonun doğası gereği trinitrobenzil klorür, hekzonitrobibenzil gibi safsızlıklar içermektedir. Sentez sonrasında elde edilen bu ürün HNS-I adıyla anılmaktadır. HNS-I'in içerisinde barındırdığı bu safsızlıklar kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Safsızlıkların uzaklaştırılması için HNS-I rekristalize edilmektedir. Bunun için HNS-I yüksek sıcaklıklarda DMF (dimetilformamid), DMSO (dimetilsülfoksit) gibi çözülüp sonrasında ise soğutularak kristalize edilmektedir. Yan ürünlerin çözünürlüğünün HNS'ye kıyasla bu çözücüler içerisinde yüksek olması sayesinde HNS saflaştırılabilmektedir. Bu şekilde elde edilen HNS ise HNS-II olarak anılmaktadır. HNS-I ve HNS-II maden ve petrol çıkarma uygulamalarında, orta seviyede detonasyon fünyelerinde kullanılabilmektedir ancak askeri alanda kullanılan başlatma ünitelerinde (initiator) kullanımı için özellikleri yeterli gelmemektedir (Viswanath vd. 2018). Bunun için HNS-II çözücü/anti-çözücü yöntemiyle ani kristallendirmeye uğratarak HNS-IV adıyla anılan ürün elde edilmektedir. HNS temel olarak içerdiği safsızlık, parçacık boyutu ve yüzey alanı değerleri yönünden sınıflandırılmaktadır. Askeri alanda kullanılabilen HNS-IV patlayıcısı için gereksinimler MIL-E-82903 "Military Specification Explosive, HNS-IV" dokümanı içerisinde yer almaktadır ve ilgili isterler Çizelge 2.16'da paylaşılmıştır.

Çizelge 2.16 HNS patlayıcısı askeri standart isterleri

İsterler	Değer
1. Vakum kararlılık a.ilk 20 dakikadaki cm ³ /g, maks. b.ilave 2 saat sonraki cm ³ /g/saat, maks.	3,0 1,1
2. Yüzey nemi ve uçucular, kütlece yüzde (%), maks.	0,05
3. Çözünmeyen parçalar (% kütlece), maks.	0,1
4. Kimyasal analiz (%): HNS, min. HNBİB or DPE, maks Fotoliz ürünleri DMF, maks. Yıkama çözücüler, maks.	98,50 0,65 0.5 0.1
5. Yüzey alanı, m ² /g	5-25, (detonatörler için >10)

2.3.5 Amonyum Dinitramit – ADN

Amonyum dinitramit diğer enerjik malzemelere kıyasla göreceli olarak yeni keşfedilmiş bir malzeme olup dinitraminik asitin amonyum tuzudur, inorganik yapıdadır ve molekül yapısı Şekil 2.9’da paylaşılmıştır.



Şekil 2.9 ADN molekül yapısı

ADN, kompozit roket yakıtı formülasyonlarında amonyum perklorat (AP) veya amonyum nitrat gibi (AN) oksitleyici olarak kullanıldığı gibi AP ve AN’den farklı olarak sıvı yakıtlı çalışan roket motoru sistemlerinde de kullanılmaktadır. ADN, yüksek yoğunluk, pozitif oksijen dengesi ve negatif oluşum ısısına sahip olup amonyum nitratın aksine sıcaklığa bağlı olarak faz geçişi ya da hacim değişimi göstermemektedir. AN’ye kıyasla ADN nem tutmaya daha yatkındır, bu nedenle ADN %55’den düşük bağıl nem

oranına sahip ortamlarda üretilmeli, eleçlenmeli ve depolanmalıdır. ADN'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.17'de paylaşılmıştır (Klapötke 2018).

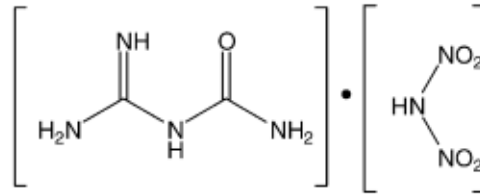
Çizelge 2.17 ADN'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
CAS Numarası	140456-78-6
Molekül Formülü	H ₄ N ₄ O ₄
Molekül Ağırlığı, g/mol	124.06
Özkütle, g/cm ³	1,81
Erime Noktası, °C	90-94
Bozunma Sıcaklığı, °C (DSC 5°C/dakika)	189
Oksijen Dengesi	28,5
Oluşum Isısı, kJ/mol	-150
Detonasyon hızı, m s ⁻¹	8502
Darbe Hassasiyeti, J	4
Sürtünme Hassasiyeti, N	64-72

ADN'nin ilk sentezi 1971 yılında Ruslar tarafından Zelinsky-Organik Kimya Enstitüsü'nde sentezlenmiş olup enerjik malzeme alanındaki önemli keşiflerden biri haline gelmiştir. Literatürde ADN sentezi için birçok farklı sentez yöntemi önerilmiştir. Endüstriyel ve ölçeklendirilebilir sentez yöntemi ise 1990'lı yılların ortalarında FOI (Swedish Defence Research Agency) tarafında geliştirilmiştir. ADN sentezlendikten sonra iğne şekilli kristallere sahiptir. İğne şekilli kristallerin patlayıcı ya da yakıt formülasyonlarında yüksek miktarda yüklemesi gerçekleştirilemediği için ADN'nin küresel hale getirilebilmesi için prillendirme yöntemi geliştirilmiştir. Prillendirme yönteminde ADN eriyik hale getirilerek nozullardan spreyl edilerek küresel hale getirilmektedir (Larsson ve Wingborg 2011). ADN'nin kullanıldığı formülasyonlar ayrıca “yeşil” ya da doğa dostu olarak tanımlanmaktadır. Amonyum perklorat kullanıldığında korozyif hidrojen klorür gazı ortaya çıkarken ADN'de böyle bir durum söz konusu değildir.

2.3.6 N – Guanilüre dinitramid (GUDN, FOX - 12)

GUDN enerjik malzeme alanında görece yeni sayılabilecek bir malzeme olup çok düşük hassasiyet değerlerine sahiptir. Bu özellikleri GUDN'yi yakıtlarda ve düşük hassasiyet istenen mühimmatlarda potansiyel bir aday haline getirmektedir. GUDN ilk olarak FOI tarafından sentezlenmiştir ve literatüre sunulmuştur (Östmark vd. 2002). FOI tarafından sunulan sentez rotasında guanilüre sülfat hidrat suda çözülerek seyreltik sülfürik asit ilavesiyle pH değeri 5-7 aralığına ayarlanır. Ayrı bir çözelti olacak şekilde ADN su içerisinde çözülür ve diğer çözeltiyle karıştırıldığında bir çökelti elde edilir. Elde edilen çökelti soğuk su ile yıkanır ve kurutulduğunda molekül yapısı Şekil 2.10'da paylaşılmış olan GUDN elde edilir. GUDN'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.18'de paylaşılmıştır (Klapötke 2018).



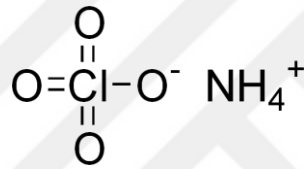
Şekil 2.10 GUDN'nin molekül yapısı

Çizelge 2.18 GUDN'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
CAS Numarası	217464-38-5
Molekül Formülü	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_5$
Molekül Ağırlığı, g/mol	209,12
Özkütle, g/cm ³	1,75
Erime Noktası, °C	215
Bozunma Sıcaklığı, °C (DSC 5°C/dakika)	214,8
Oksijen Dengesi	-19,13
Oluşum Isısı, kJ/mol	-256
Detonasyon hızı, m s ⁻¹	8380
Darbe Hassasiyeti, J	31
Sürtünme Hassasiyeti, N	>360

2.3.7 Amonyum perklorat (AP)

Amonyum perklorat katı roket yakıtı formülasyonlarında dünya genelinde en çok kullanılan oksitleyici malzemedir. Formülasyonlarda farklı ortalama parçacık boyutuna sahip amonyum perklorat malzemeleri bir arada kullanılarak yüksek paketlenme sağlanmaya çalışılmaktadır. Amonyum perklorat higroskopik yapısı nedeni ile kekleşmeye (caking) yatkın olup depolama sırasında bu durumun gerçekleşmemesi için genellikle taneciklerin yüzeyleri sodyum laurilsülfat kaplanmaktadır. Endüstriyel olarak amonyum perklorat, amonyak ile perklorik asitin reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Amonyum perkloratın kimyasal yapısı Şekil 2.11’de fiziksel ve kimyasal özellikler ise Çizelge 2.19’da paylaşılmıştır (Klapötke 2018).



Şekil 2.11 Amonyum perkloratın molekül yapısı

Çizelge 2.19 Amonyum perkloratın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
CAS Numarası	7790-98-9
Molekül Formülü	NH ₄ ClO ₄
Molekül Ağırlığı, g/mol	117,49
Özkütle, g/cm ³	1,95
Erime Noktası, °C	> 300
Bozunma Sıcaklığı, °C (DSC 5°C/dakika)	389
Oksijen Dengesi	+34,04
Oluşum Isısı, kJ/mol	-295,8
Detonasyon hızı, m s ⁻¹	6809
Darbe Hassasiyeti, J	15
Sürtünme Hassasiyeti, N	> 320

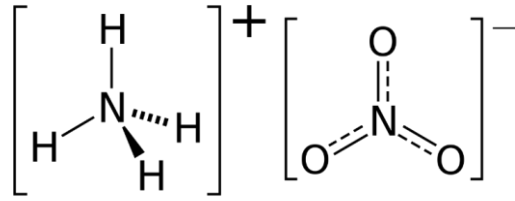
Askeri alanda kullanılan amonyum perklorat için teknik isterler “MIL-A82667A, Military Specification for Ammonium perchlorate, conditioned” dokümanı içerisinde tanımlanmıştır ve ilgili isterler Çizelge 2.20’de paylaşılmıştır. Katı roket yakıtı formülasyonlarında geniş çaplı olarak kullanılmasına ve amonyum perklorat kullanılan yakıtlarla ilgili olarak dünya genelindeki bilgi birikiminin yüksek olmasına karşın amonyum perkloratın çevreci bir oksitleyici olmamasına rağmen amonyum perklorat çevreci bir oksitleyici değildir. AP içeren katı roket yakıtları ateşlendiklerinde çevreye yüksek miktarda hidroklorik asit yaymaktadırlar

Çizelge 2.20 Amonyum perkloratın askeri standart isterleri

Özellik	Tip I	Tip II
Safılık, %, min.	98,3	98,8
Klorür, HN_4Cl , % maks.	0,155	0,15
Klorat, NH_4ClO_3 , % maks.	0,02	0,02
Demir içeriği, F_2O_3 olarak, % maks	0,0036	0,0036
Nem, toplam, %, maks.	0,06	0,08
Nem, yüzey, %, maks.	0,02	0,02
Suda çözünmeyen malzeme, % maks.	-	0,25
Asitte çözünmeyen madde, %, maks.	0,04	-
pH	5,0-6,5	5,5-6,5

2.3.8 Amonyum nitrat (AN)

Amonyum nitrat, amonyum perklorata kıyasla düşük yanma hızına sahip ancak yüksek miktarda gaz oluşturabilen ve oksitleyici sınıfında bir malzemedir. Gaz jeneratörü uygulamalarda bu özelliği ile kullanım alanı bulmaktadır. Amonyum nitratın kimyasal yapısı Şekil 2.12’de, kimyasal ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 2.21’de paylaşılmıştır (Klapötke 2018).



Şekil 2.12 Amonyum nitratin molekül yapısı

Çizelge 2.21 Amonyum nitratin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
CAS Numarası	6484-52-2
Molekül Formülü	NH ₄ NO ₃
Molekül Ağırlığı, g/mol	80,04
Özkütle, g/cm ³	1,722
Erime Noktası, °C	170
Bozunma Sıcaklığı, °C (DSC 5°C/dakika)	250
Oksijen Dengesi	+19,99
Oluşum Isısı, kJ/mol	-366
Detonasyon hızı, m s ⁻¹	7960
Darbe Hassasiyeti, J	> 40
Sürtünme Hassasiyeti, N	> 360

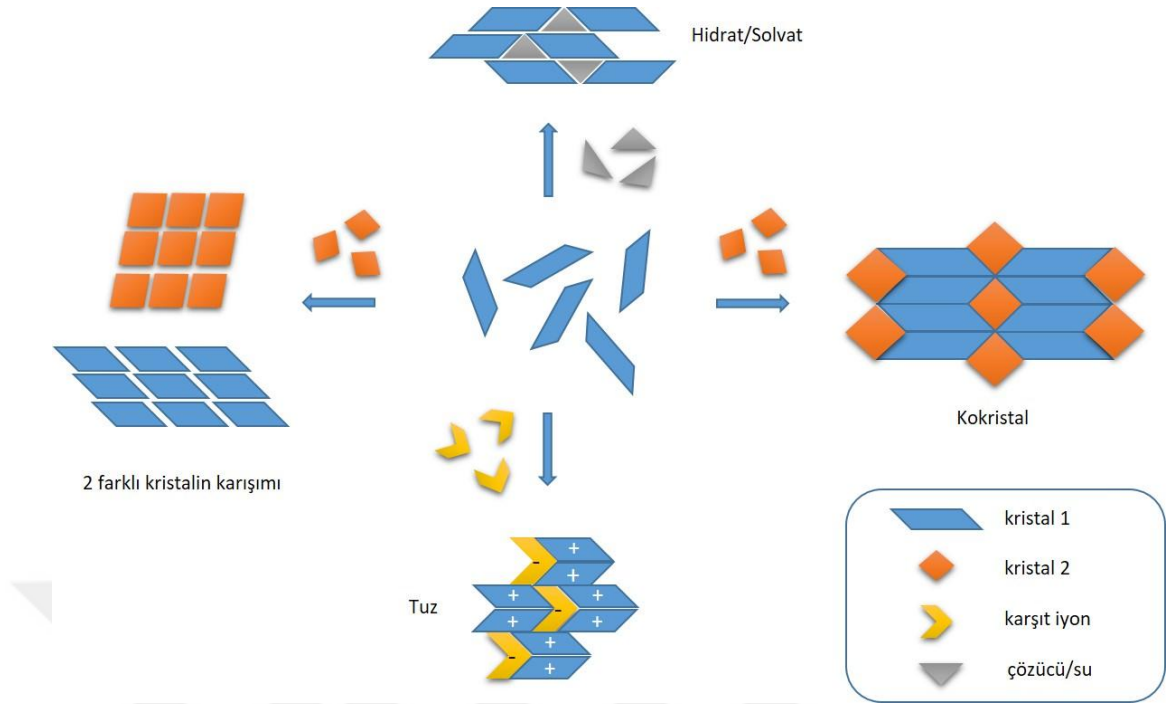
Amonyum nitratin kullanımını kısıtlayan temel sorunu ise sıcaklığa bağlı olarak kristal yapısında faz geçişi, bu faz geçişine bağlı olarak ise hacimsel değişimler gösteriyor olmasıdır. Amonyum nitrat -18°C ila +168 °C arasında beş farklı kristal yapı gösterebilmektedir. Faz değişikliği ile birlikte hacim de değiştiriyor olması kullanıldığı formülasyonda deformasyonlara ya da çatlamalara sebep olmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar bu faz geçişlerini önlemek için amonyum nitrati faz kararlı hale getirmeye çalışmışlar ve çinko oksit, potasyum nitrat, nikel oksit gibi farklı malzemeleri amonyum nitrat içerisine katkılayarak faz kararlı amonyum nitrat (FKAN) elde etmişlerdir.

2.4 Kokristalizasyon

Kokristalizasyonun tanımlanmasından önce ilk olarak kokristal tanımının yapılması gerekmektedir. Kokristal tanımı literatürde tartışmalı bir konu olsa da kokristal ortam koşullarında iki ya da daha fazla nötr moleküler yapının saf hallerinde tek bir kristal yapısı içerisinde bulunması şeklinde tanımlanabilir. Kokristaller tuz yapısından farklıdır. Burada iyonlaşabilen gruplar ve proton alışverişi ile yüklü hale gelen gruplar söz konusu değildir. Moleküller yüksüz ve orijinal molekül yapılarını koruyarak yeni bir yapı oluştururlar. Kokristaller çok bileşenli kompleksler, moleküler kompleksler, heteromoleküler kompleksler, katı faz kompleksler gibi farklı şekillerde de anılmaktadırlar. Kokristaller yalnızca katı iki malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşmaz katı-sıvı, sıvı-sıvı şeklinde iki farklı malzemeden de katı formda kokristal elde etmek mümkündür. (Zhang vd. 2013b) Bir malzemenin kokristal olup olmadığının belirlenmesi için Şekil 2.13'te verilmiş olan akış diyagramı takip edilebilir. (Aakeröy ve Sinha 2018). Bir kristal ile su veya çözücülerin birlikte oluşturduğu yapıya hidrat, bir kristal ile karşıt bir iyon ile yüklü bir yapıya geçerek oluşturulan yapıya tuz, iki kristalin birlikte kristallenmesi ile iki kristalin karışımı, iki kristalin yeni bir yapı oluşturmaya ise kokristal adı verilmektedir ve bu farklı yapıların şematik gösterimi Şekil 2.14'te paylaşılmıştır.



Şekil 2.13 Kokristal için akış diyagramı



Şekil 2.14 Kokristal, solvat, tuz ve fiziksel karışım için gösterim

Kokristalizasyon ise kokristal tanımına benzer şekilde iki ya da daha fazla nötral molekülün belirlenen oranda kristal örgüsü içerisinde birleştirilmesi olarak anılmaktadır. Kokristaller; çok bileşenli kompleksler (multi-component complexes), moleküler kompleksler, eklentiler (adducts), heteromoleküler kompleksler, katı-faz kompleksleri, psedöpolimorflar gibi farklı şekillerde de daha önceki literatürde adlandırılmaktadır. (Landenberger 2013)

Kokristalizasyon ilk olarak farmasötik alanında uygulamaya alınmış bir yöntem olup farmasötik alanında çalışan bilim insanları ilaç etkin bileşenlerin fiziksel özelliklerini iyileştirebilmek için kokristal elde edilmesine yönelik çalışmalar yürütmektedir. (Brittain 2012)

Farmasötik alanında kokristal eldesinin yaygın bir uygulama haline geldiğinin bir diğer göstergesi ise FDA'nın (Food and Drug Administration) farmasötik endüstrisi için yayınlanmış olan mevzuattır (Regulatory Classification of Pharmaceutical Co-Crystals Guidance for Industry, 2018). İlgili mevzuata göre kokristal tanımlaması ise; içlerinden

biri aktif ilaç etkin bileşen (active pharmaceutical ingredient, API) olan iki ya da daha fazla molekülün belirlenmiş stokiometrik oranda aynı kristal örgüsü (crystal lattice) içerisinde iyonik ve kovalent bağlar barındırmadan bulunduran kristal yapılar şeklindedir.

Farmasötik alanındaki kokristalizasyon çalışmalarının temelinde ilaç etken maddenin çözünme kararlılığını değiştirmek, termal kararlılığını değiştirmek, biyolojik membrana penetre edebilme gücünü değiştirme, biyoemilimini değiştirebilmek ya da tabletlenebilme özelliğini değiştirmek gibi amaçlarla gerçekleştirilmektedir. (Patel ve Puranik 2020)

Enerjik malzemeler yönünden duruma bakıldığında yüksek enerjiye sahip malzemeler beraberinde güvenlik sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu durum enerjik malzemelerin geliştirilmesinde dar boğaz oluşturan en önemli konulardan birisidir. Enerjik malzemelerin yüksek tehlikesi nedeniyle özgün enerjik malzemelerin teknolojik anlamda geliştirilmesi zordur ve yeni geliştirilecek bir enerjik malzemenin yüksek patlama gücü, yüksek kararlılık ve düşük maliyet gibi kriterleri karşılaması gerekmektedir.

Örneğin çok yüksek enerjiye sahip ve detonasyon hızı 9 kms^{-1} 'den daha yüksek olan HNIW, HMX, HNB gibi patlayıcılar çoğu zaman darbe gibi mekanik etkilere ve şoka karşı çok hassastır. Buna karşı TNT, TATB gibi patlayıcılar ise çok daha güvenlidir ancak enerjileri de buna bağlı olarak diğerlerine kıyasla oldukça düşüktür (Zhang vd. 2013b)

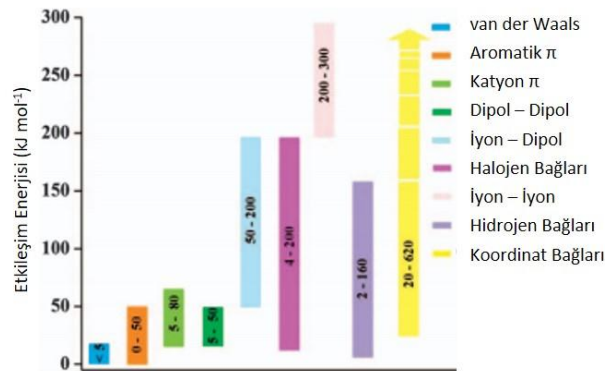
Saf halinde düşük hassasiyet ve yüksek enerji kriterlerini karşıladığı bilinen 1,1-diamino-2,2-dinitroetilen (FOX-7), 2,6-diamino-3,5-dinitro-1,4pyrazine-1-oxide (LLM-105) ve 5-nitro-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO) şeklinde yalnızca üç farklı patlayıcı mevcuttur. Düşük hassasiyet ve yüksek enerjiye sahip patlayıcıların bu kadar az sayıda olması araştırmacıları farklı şekillerde yüksek enerjili malzemeleri istenilen ölçülerde güvenli hale getirmeye çalışmaya itmiştir. Bu farklı yöntemler mumla

karıştırma, plastik bağlayıcılarla bağlama, daha düşük hassasiyete sahip başka malzemelerle karıştırma şeklindedir örneklendirilebilir. (Zhang vd. 2014) Bu yöntemler hassasiyet seviyelerini aşağıya çekmede etkili olsalar da toplam enerjiyi düşürüyor olmaları sorun teşkil etmektedir.

Patlama gücü malzemenin katı fazdaki yoğunluğu ve kimyasal yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Bunlar tasarlanabilir ancak malzemenin kristal yapısı üzerinde doğrudan değişiklikler yapmak mümkün değildir. Bu konuda literatürdeki eksiklik yakın bir zamanda farmasötik alanında yapılan ve sonuçları alınan başarılı kokristalizasyon çalışmaları referans alınarak enerjik malzeme alanına uygulanmasıyla kapatılmaya başlanmıştır.

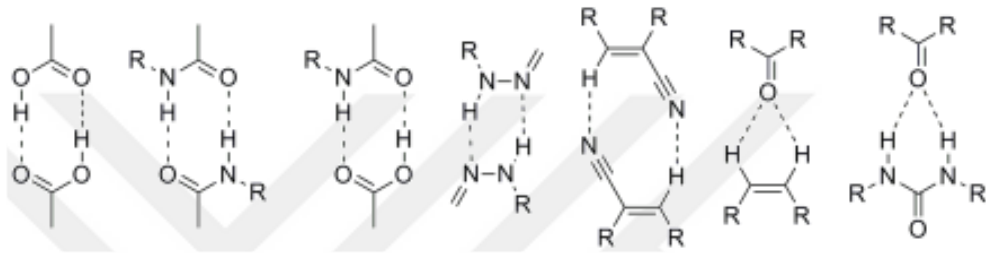
Bir kokristalizasyona başlanmadan önce kristal mühendisliği yaklaşımı sergilenerek kokristal haline getirilmesi istenen moleküllerin yapıları incelenmeli, moleküller arası muhtemel etkileşimler belirlenmelidir. Kokristal eldesi yaklaşımları supramoleküler sentez yaklaşımına benzetilmekte olup kovalent bağları kırmadan ya da yeni kovalent bağlar oluşturmadan çeşitli yapıların eldesi şeklinde de ifade edilmektedir. (Kothur 2012)

Supramoleküler sentez çalışmalarındaki sintonlar (synthon), kokristal eldesine yönelik çalışmalarda da anahtar rol oynamaktadır. Moleküller arası kovalent olmayan birçok etkileşim bulunup bu etkileşimlerin tipleri ve etkileşim enerjileri Şekil 2.15'te verilmiştir (Aakeröy ve Sinha 2018).



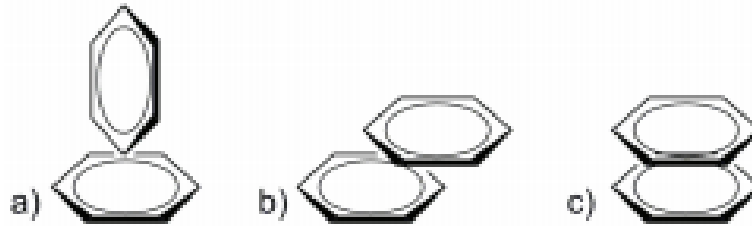
Şekil 2.15 Moleküller arası kovalent olmayan etkileşimlerin enerji değerleri

Hidrojen bağları en güçlü moleküller arası etkileşimler arasındadır ve kokristallerin oluşumunda sıkça gözlenmektedir. Şekil 2.16’da hidrojen bağlarıyla oluşan sintonlara örnekler verilmiştir. (Landerberg 2013) Farmasötik alanında yapılan kokristalizasyon çalışmalarında kullanılan malzemelerin çoğunda önceden tahmin edilebilen moleküller arası etkileşimler enerjik malzeme alanında çok daha güçtür. Farmasötik alanında genellikle birincil olarak hidrojen bağları moleküller arası etkileşimleri oluştururken enerjik malzemelerde bu durum çok daha karmaşıktır ve yalnızca nitro grupları arasındaki etkileşimler önceden kestirilebilmektedir



Şekil 2.16 Hidrojen bağları ile oluşan sintonlara örnekler

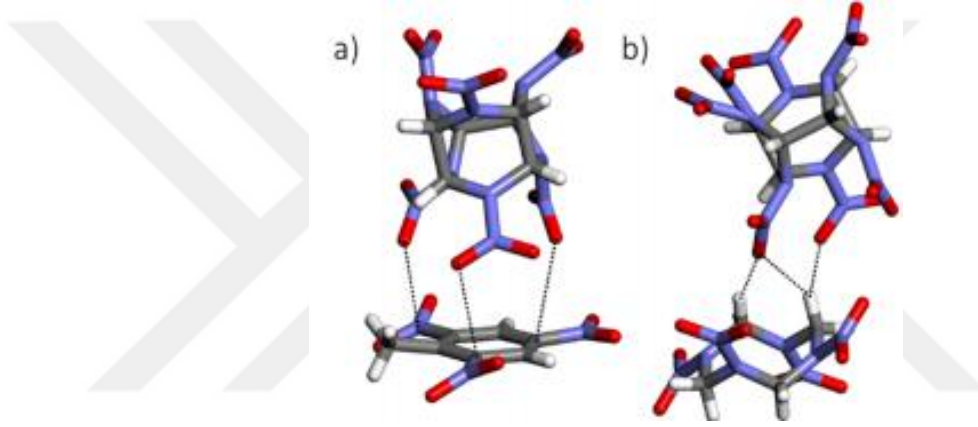
Kokristal oluşumunda etkili olan diğer bir moleküller arası etkileşim ise $\pi - \pi$ etkileşimleridir. Şekil 2.17’de verilmiş olan aromatik halka etkileşimleri için homojen sistemlerde kenar-yüzey(a) ve hafif kaymış yüz-yüze (b) etkileşimleri ile elektrostatik yönden etkileşim maksimuma çıkarken, elektronca zengin ve elektronca fakir aromatik halkalar bir araya geldiğinde yüz-yüze etkileşim ya da donör-akseptör $\pi - \pi$ etkileşimi gözlenmektedir. Bu etkileşim hidrojen bağı ile kıyas edilebilir şekilde güçlü bir etkileşimdir.



Şekil 2.17 $\pi - \pi$ etkileşimi örnekleri

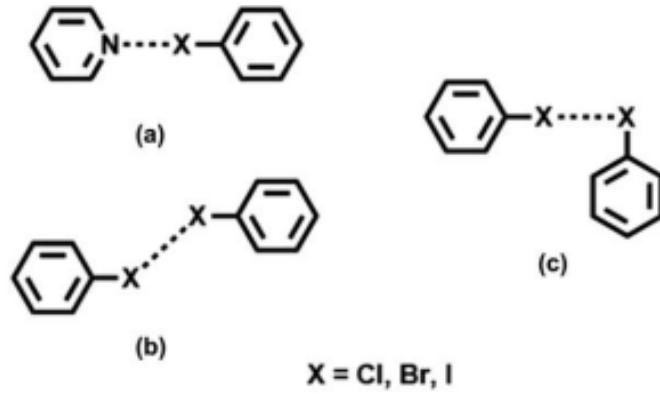
Enerjik malzemelerin özelinde bu tür etkileşimler incelendiğinde $\pi - \pi$ etkileşimlerine ek olarak C-H---nitro, nitro- π etkileşimleri de gözlenmektedir. Bu etkileşimler için literatürde verilmiş olan ve ilk enerjik kokristal olarak bilinen HNIW/TNT kokristalleri

incelendiğinde bu kokristal oluşumunun birincil olarak TNT'nin elektronca fakir halkası ve HNIW'nin nitro grupları arasında gerçekleşen nitro- π etkileşimleri ile gerçekleştiği değerlendirilmektedir. Etkileşimin modellenmiş görünümü Şekil 2.18-a'da paylaşılmıştır. Elde edilen kokristalin HNIW'nin herhangi bir polimorfuna kıyasla daha düşük hassasiyet gösterdiği belirlenmiştir. Enerjik malzemelerin kokristalizasyonunda ön plana çıkan diğer bir kokristal ise HNIW/HMX kokristalleridir ve bu kokristalin oluşumunda iki molekülün C-H ve nitro grupları arasında gerçekleşen etkileşiminin etkili olduğu değerlendirilmiştir. İlgili etkileşimin modellenmiş görünümü Şekil 2.18-b'de paylaşılmıştır. (Benion ve Matzger 2021)



Şekil 2.18 HNIW/TNT etkileşimi (a), HNIW/HMX etkileşimleri (b)

Kokristal oluşumunda etkin olan diğer bir etkileşim ise halojen bağları üzerinden gerçekleşmektedir ve halojen bağları hidrojen bağlarıyla kıyaslanabilir bir güce sahiptir. Belirlenmiş olan üç tip halojen bağı etkileşimi bulunmaktadır. Bunlardan ilki azot, oksijen ya da kükürt gibi elektronegatif atomlarla halojen atomları arasında (Şekil 2.19-a), ikincisi van der Waals etkileşimlerine bağlı olarak halojen-halojen etkileşimi (Şekil 2.19-b), üçüncüsü ise elektronca zengin ve elektronca fakir halojen-halojen etkileşimi (Şekil 2.19-c) olarak verilmektedir. (Aakeröy ve Sinha 2018)



Şekil 2.19 Halojen bağları üzerinden gerçekleşen etkileşimlere örnekler

2.4.1 Kokristalizasyon yöntemleri

Kokristalizasyona yıllar içerisinde artan ilgiyle birlikte araştırmacılar tarafından farklı kokristalizasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemleri çözücü tabanlı ve katı faz olarak iki ana gruba ayırmak mümkündür ve bu ana başlıkların sık kullanılan alt kırımları Çizelge 2.22’de paylaşılmıştır. Çözücü tabanlı kokristalizasyon yöntemlerinde çözücü seçimi temeli oluşturmakta ve seçilen çözücü elde edilmesi istenen kokristalin karakteristiğini, saflığını, kristal boyutunu, kristal şeklini doğrudan etkileyebilmektedir. (Rodrigues vd. 2018)

Çizelge 2.22 Kokristalizasyon yöntemleri

Çözücü Tabanlı Kokristalizasyon Yöntemleri	Katı Faz Tabanlı Kokristalizasyon Yöntemleri
Çözücü Buharlaştırma ile Kokristalizasyon	Doğrudan Öğütme
Soğutma ile Kokristalizasyon	Sıvı Destekli Öğütme
Çözücü/Anti-çözücü Kokristalizasyonu	Polimer Destekli Öğütme
Bulamaç Kokristalizasyonu	
Reaksiyon Kokristalizasyonu	
Ultrasonik Destekli Kokristalizasyon	
Püskürtmeli Kurutma ile Kokristalizasyon	
Dondurarak Kurutma ile Kokristalizasyon	

Çözücü buharlaştırma yönteminde kokristali elde edilmek istenen girdi bileşenleri çözünürlükleri yakın olan bir çözücü içerisinde çözülmeaktadır. Ardından farklı sıcaklık ya da basınç değerleri altında çözücü uzaklaştırılarak kokristal elde edilmeye çalışılmaktadır. Bu yöntem laboratuvar ölçekli çalışmalarda kullanılabilir olmasına rağmen ölçek büyütme yönünden sorunlar yaşanan ve bileşenlerin kokristal yapısına geçmeden kristalize olabildiği yöntemlerden biridir. Ayrıca bileşenler ayrı ayrı çözücü ile birlikte solvatlar oluşturabilmektedir (Buddhadey ve Garala 2020). Bu yöntemde buharlaştırma hızı doğrudan oluşacak kristallerin boyutuna etki etmektedir.

Soğutma ile kristalizasyon yöntemi kokristalizasyon çalışmalarında daha az kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem diğer yöntemlere kıyasla daha yavaş ve zaman alan bir yöntem olmakla birlikte tohum kristalleri kullanımı bu yöntemi daha verimli hale getirebilmektedir. Bu yöntemde belirli bir sıcaklıkta ve seçilmiş çözücü içerisinde kokristal girdi bileşenleri çözülerek uygulanan soğutma rejimi girdi bileşenlerinin çözelti içerisindeki doymunluğunun artması sağlanır ve çözeltiden kokristallerin ayrılması hedeflenmektedir.

Çözücü/anti-çözücü yöntemi kokristalizasyon çalışmalarında sık kullanılan yöntemlerden biri olup yüksek kalitede kristal elde edilebilmektedir. Bu yöntem soğutma ile gerçekleştirilen kristalizasyon yöntemine benzer şekilde girdi bileşenlerinin çözünmüş olduğu çözücü içerisindeki çözünürlüğünün düşürülmesi esasına dayanmaktadır. Öte yandan yoğunlukla oda sıcaklığında gerçekleştirildiği için soğutma ile kristalizasyon ve buharlaştırma ile kristalizasyon yöntemlerine kıyasla daha düşük enerji ihtiyacı bulunmaktadır. Çözücü/anti-çözücü yönteminde hem çözücü seçimi hem de anti-çözücü seçimi kritik konumdadır. Son ürün üzerinde çözücü ve anti-çözücünün tipi, birbirlerine karışabilme değerleri, sıcaklıkları, birbirlerine ilave şekilleri ve ilave hızları etkili olabilmektedir. Çözücü/anti-çözücü yönteminde yoğunlukla anti-çözücü çözelti üzerine belirli hızda ilave edilmektedir. İstenilen son ürünün özellikleri göz önüne alındığında bu yöntem ters bir şekilde yani anti-çözücü üzerine çözeltinin ilavesi ile de gerçekleştirilmektedir ve bu yöntem ters çözücü/anti-çözücü adını almaktadır. Bu yöntemde dezavantaj olabilecek noktalar ise ölçek büyütme çalışmalarında yüksek

hacimlere ihtiyaç duyulması, yüksek miktarda çözücü ya da anti-çözücü kullanımı, düşük verim gösterilebilir.

Bulamaç kokristalizasyonu (slurry cocrystallization) yöntemi çözeltideki çözünürlükleri birbirinden farklı olan girdi bileşenleri için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemde kokristali oluşturacak girdi bileşenleri ayrı ayrı çözeltide kendi çözünürlükleri uyarınca çözünürler. Kokristal çekirdeklenmesi ve kristal büyümesi gerçekleştiğinde çözeltide bulunan girdi bileşenlerinin konsantrasyonu düşer ve süspansiyon halinde ayrı ayrı bulunan diğer bileşenler çözünerek tekrar kokristal oluşumuna ilerler ve bu dönüşüm ve döngü ortamda tamamen kokristal bulunana kadar devam etmektedir. Bu yöntemin ne büyük avantajlarından bir tanesi dönüşüm tamamlanması durumunda girdi bileşenlerinin ortamda bulunmaması ve son ürün olarak yalnızca kokristal oluşmasıdır.

Bir çözelti içerisinde farklı çözünürlüklere sahip iki malzemenin kokristalinin elde edilmesi için uygulanabilecek diğer bir yöntem ise reaksiyon kristalizasyonudur. Reaksiyon kristalizasyonu kavramı ilk kez Rodriguez-Hornedo ve arkadaşları tarafından ortaya atılmış olup bu yöntemde kokristalize edilmek istenen bileşenlerin stokiometrik oran gözetmeden çözelti içerisinde süper doygunluğa ulaşması ve kokristalizasyonu çekirdeklenmesinin tetiklenmesi sağlanmaktadır. (Rodríguez-Hornedo vd. 2006)

Ultrasonik destekli kokristalizasyonu yöntemi genellikle çözeltiden ve bulamaçtan gerçekleştirilen kokristalizasyon yöntemleri ile birlikte kullanılmaktadır. Ultrasonik dalgaların kavitasyon enerjisi daha düşük süper doygunluk seviyelerinde çekirdeklenmenin tetiklenmesine etki etmektedir.

Püskürmeli kurutma (spray drying) ile gerçekleştirilen kokristalizasyon ile çözeltiden gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarına kıyasla daha saf ve yüksek kaliteli kristallerin elde edilmesi mümkündür. Bu yöntemde belirli bir çaptaki nozuldan kokristal bileşenlerini içeren çözelti sıcaklığı çözücüye göre belirlenmiş tank içerisine püskürtülmekte ve çözücü uçurularak kokristallerin oluşması sağlanmaktadır. Oluşan tanecikler boyutlarına göre siklon tarafından sınıflandırılmaktadır. Besleme hızı,

beslenen çözelti konsantrasyonu, beslenen çözeltinin sıcaklığı gibi parametreler değiştirilerek farklı boyutlarda tanecikler elde etmek mümkündür. Bu yöntemin tek adımıda olması, sürekli bir sistem halinde çalıştırılabilmesi ve ölçeklendirilebilme gibi avantajları mevcuttur.

Dondurarak kurutma yöntemi (freeze drying) normalde amorf yapıda ürün eldesi için kullanılırken kokristal eldesine yönelik çalışmalara adapte edilmiştir. Eş molar kokristal bileşenleri uygun çözücü içerisinde çözülür ve elde edilen çözelti hızlı dondurma işlemine tabi tutulduktan sonra yüksek vakuma maruz bırakılarak çözücünün süblimleşmesi sağlanır. Bu yöntem ile kokristalizasyonda bileşenlerin ayrı ayrı kristallenmesinin önüne geçilmekte olup ayrıca ölçeklendirilebilir olması avantaj sağlamaktadır. (Rodrigues vd. 2018)

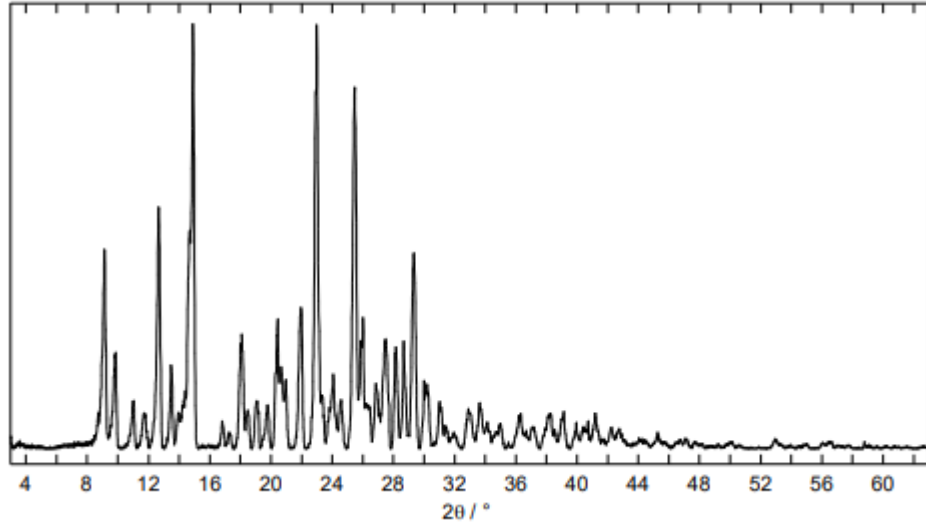
Katı faz tabanlı kokristalizasyon yöntemlerinden doğrudan öğütme yönteminde stokiyometrik oranda karıştıran kokristal girdi bileşenleri havanda, bilyeli öğütücülerde ya da titreşimli öğütücüler içerisine alınmakta ve birlikte öğütülmektedir. Tanecikler arasındaki etkileşimler ile kokristal yapısı oluşmaktadır. Sıvı destekli öğütme yönteminde (Liquid Assisted Grinding, LAG) ise çok düşük miktarda çözücü öğütme ortamında ilave edilmektedir. Ortama ilave edilen düşük miktardaki çözücü katalizör etkisi göstererek kokristal oluşum kinetiğini artırmaktadır. Sıvı destekli öğütme yöntemi kokristal girdi bileşenlerinin çözeltilerdeki çözünürlükleri ile ilgili sorunların üstesinden gelmektedir. Polimer destekli öğütme yöntemlerinde ise öğütme işlemine katı ya da sıvı fazdaki polimerler ilave edilmektedir. Bu yöntemde ise sıvı destekli öğütme yöntemindeki solvat oluşumunun önüne geçilmektedir. (Rodrigues vd. 2018)

Katı faz tabanlı kokristalizasyon yöntemlerinin çeşitli avantajları bulunmasına rağmen enerjik malzemelerin kokristalizasyonlarında enerjik malzemelerin darbe ve sürtünme hassasiyetleri bulunması nedeni ile daha az tercih edilen yöntemlerdendir.

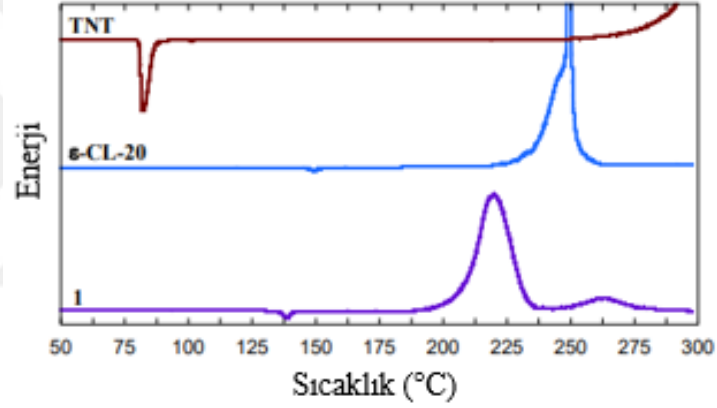
2.5 Literatürdeki Enerjik Malzeme Kokristalizasyon Çalışmaları Örnekleri

Thiokol Corp. Michael L. Levinthal (1978) tarafından yayınlanmış olan patent çalışmasında katı roket motorlarında kullanılmak üzere HMX/AP kristalleri eldesi için bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemle elde edilen kokristalların suda çözünmeyen yeni tip bir oksitleyici olduğu belirtilmektedir. Elde edilen son üründe HMX ve amonyum perkloratın stokiometrik olarak oranı ağırlıkça sırasıyla %62,5 ve %37,5 şeklindedir. Kokristallerin eldesi için 75°F (23,8°C) sıcaklıkta 120 g HMX ve 120 g AP kristalleri içerisinde 496 g dimetil sülfoksit (DMSO) bulunan beher içerisine alınmakta ve tüm katılar çözünene kadar karıştırılmaktadır. Ardından elde edilen çözelti 13 cm cıva basıncı ve 80°F (26,66°C) sıcaklıkta üç gün süreyle kısmi basınç altına alınmıştır. Belirtilen süre sonunda çözücü tamamen buharlaşmış ve HMX/AP kokristalleri elde edilmiştir. Elde edilen kristaller suda çözünmemektedir ve üzerinde kalmış olabilecek çözücünün uzaklaştırılması için su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Farklı bir yöntem olarak HMX kristalleri aseton içerisinde çözülmüş, aynı şekilde AP kristalleri de başka bir kapta aseton içerisinde çözülmüş ve bu iki çözelti birbirleriyle karıştırılıp vakum altına alındıklarında yukarıda belirtilen yöntemle elde edilen kokristallerle aynı nitelikte kristaller elde edilmiştir.

Bolton ve Matzger tarafından 2011 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada ilk kez CL-20/TNT kokristalleri elde edilmiştir. Yapılan çalışmada tohum kristalleri elde edilebilmesi için 4,38 mg CL-20 ve 2,27 mg TNT, 1 mL etanol içerisine alınarak tam çözünme için sonikasyon ve hafif ısıtma işleminden sonra 23°C sıcaklıkta birkaç gün boyunca ağzı tam kapatılmamış bir kap içerisinde bırakılarak çözücünün uzaklaşması ve kristallenmesi sağlanmıştır. Yapılan işlem sonrasında prizmatik karakterde 1:1 CL-20:TNT kokristalleri elde edilmiştir. Elde edilen bu kristaller çözücü destekli kokristalizasyon için 166,1 mg β -CL-20 ve 86,1 mg TNT ve 1 mL 2-propanol içeren karışımın içerisine 0,2 mg şeklinde ilave edilmiştir ve üç gün boyunca çalkalayıcı içerisinde muamele edilerek kristallerin kokristale dönüşümü sağlanmıştır. Elde edilen kokristallerin XRD desenleri Şekil 2.20’de paylaşılmıştır. Elde edilen kristallerin DSC ile termal analizleri gerçekleştirilmiş, elde edilen termogramlar Şekil 2.21’de paylaşılmıştır.



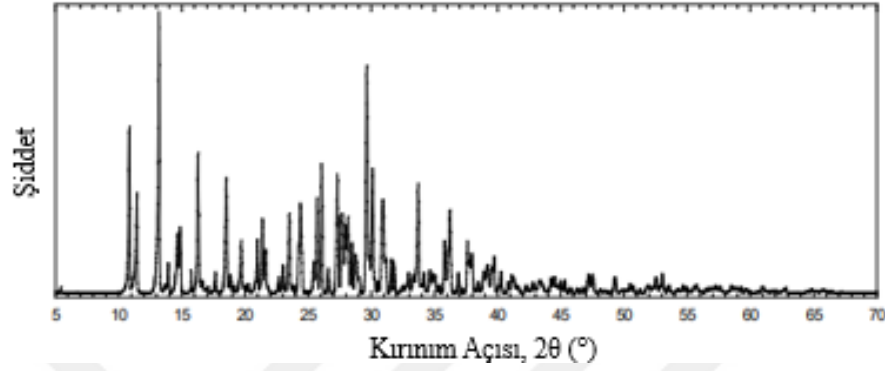
Şekil 2.20 CL-20/TNT kokristallerinin XRD deseni (Bolton ve Matzger 2011)



Şekil 2.21 CL-20, TNT ve CL-20/TNT kokristali (1) için DSC termogramları (Bolton ve Matzger 2011)

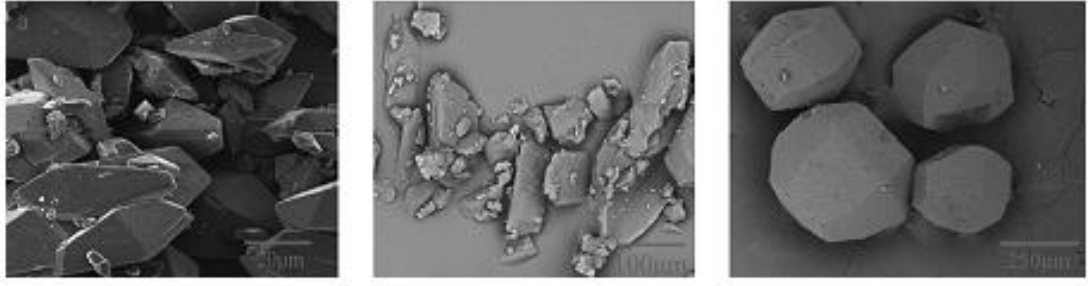
Bolton ve arkadaşları (2012) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ilk kez HNIW/HMX kokristalleri elde edilmiştir. Kokristallerin eldesi için 2,19 mg CL-20 ve 0,74 g HMX, 1 mL propanol içerisinde çözülerek sonikasyon ve filtrasyon işlemlerinden sonra 23°C sıcaklıkta birkaç gün boyunca ağzı tam kapatılmamış bir kap içerisinde bırakılarak çözücünün uzaklaşması ve kristallenmesi sağlanmıştır. Elde edilen kristaller tohum kristali olarak kullanılmış ve çözücü destekli kokristalizasyon yöntemi ile ayrıca CL-20/HMX kokristalleri elde edilmiştir. Elde edilen kokristallerin XRD desenleri Şekil 2.22’de paylaşılmıştır. Elde edilen kokristal örnekleri darbe hassasiyeti testlerine alınmış ve ϵ -CL-20 ve β -HMX ile kıyaslanmıştır. Buna göre ϵ -CL-20 h_{50} değerini 29 cm olarak verirken β -HMX ve 2CL-20/HMX kokristalleri 55 cm değerini

vermiş, elde edilen sonuçlar doğrultusunda 2CL-20/HMX kokristalinin darbeye karşı daha düşük hassasiyet gösterdiği belirtilmiştir. Çalışma içerisinde ayrıca termal analizler ve hidrojen bağı analizleri de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.22 HNIW/HMX kokristalleri için elde edilmiş olan XRD deseni (Bolton vd. 2012)

Yang ve arkadaşlarının (2013) yapmış olduğu çalışmada 1:1 molar orana sahip özgün HNIW/TNT kokristalleri elde edilmiştir. Kristallerin elde edilmesi için 150 mL etil asetat kristalizatör içerisine alınmış ve içerisine 43,8 g HNIW, 22,7 g TNT ve 1,5 g dekstrin ilave edilerek 50°C sıcaklıkta karıştırılarak parçacıkların çözünmesi sağlanmıştır. Dekstrin burada katkı olarak kullanılmıştır. Elde edilen çözeltiye sabit akışla 120 mL distile su 60 dakika içerisinde pompalanmıştır. Distile su ilavesi sırasında sıcaklık 50°C sabit tutulmuş ve ilave bittikten sonra aynı sıcaklıkta karıştırma işlemine 10 dakika kadar devam edilmiştir. Oluşan parçacıklar filtre edilerek yıkanmış, kurutulmuş ve 56,5 g HNIW/TNT kokristalleri elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre kokristaller içerisinde dekstrin olmadığı düşünülmektedir. Elde edilen kokristallerin morfolojik incelemesi için SEM görüntüleri alınmış, elde edilen görüntüler Şekil 2.23'te verilmiştir. HNIW kristalleri “spindle” benzeri morfolojiye sahipken, TNT kristalleri düzensiz bloklar oluşturmıştır. HNIW/TNT kokristalleri ise prizma yapısında morfolojiye sahiptir. Görüleceği üzere kokristalin yapısı, kokristali oluşturan bileşenlerin yapısından oldukça farklıdır. Kokristalizasyonun gerçekleştiği ortama dekstrin ilave edilmesinin kokristal parçacıklarını daha kompakt ve yumuşak yüzeylere sahip hale getirdiği düşünülmektedir. Kokristal parçacıkları yaklaşık olarak 270 µm boyutunda ve akışkan karakterlidir.



Şekil 2.23 Sırasıyla HNIW, TNT ve HNIW/TNT kokristali SEM görüntüleri (Yang vd. 2013)

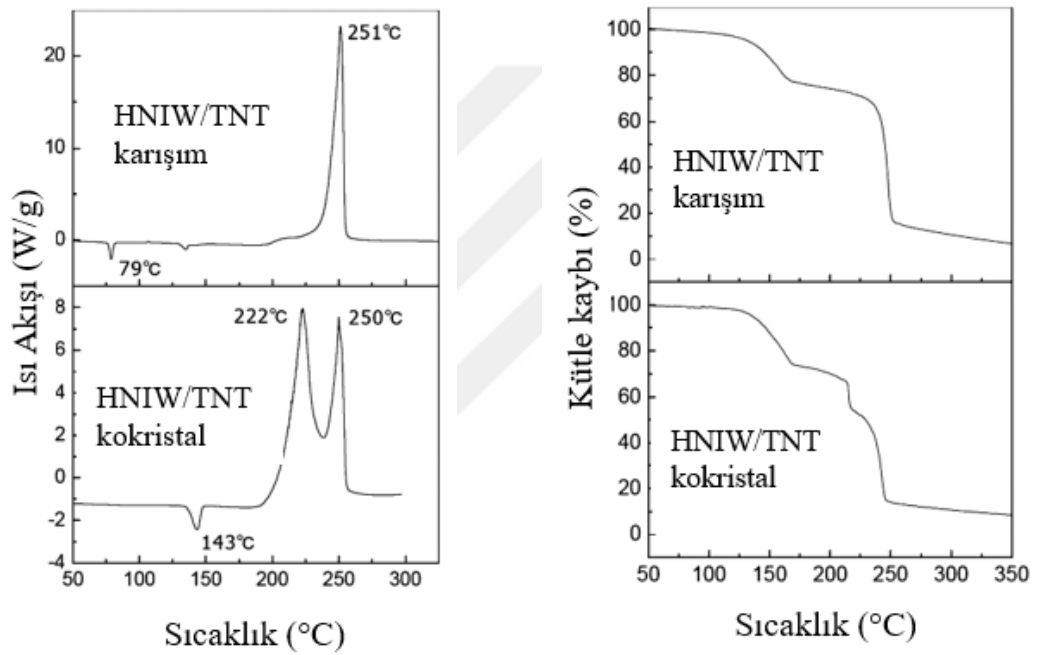
Elde edilen parçacıklara darbe ve sürtünme hassasiyet testleri GJB-772A-97 standart metot 601.2'ye uygun olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar ortalama parçacık boyutları ile Çizelge 2.23'te paylaşılmıştır. Testler gerçekleştirilirken HNIW/TNT karışımı da test matrisine eklenmiştir. Kokristal için sonuçlar incelendiğinde hem darbe hem de sürtünme testleri karışıma kıyasla daha düşük hassasiyet göstermektedir. Ayrıca HNIW'ye kıyasla olan hassasiyet değerleri de aşağıya çekilmiştir. Parçacıkların detonasyon hızları GJB-772A-97 standard method 702.1'e uygun olarak gerçekleştirilmiş, detonasyon basıncı değeri detonasyon hızı değerleri kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 2.23'te paylaşılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde HNIW/TNT kokristalinin detonasyon hızının HNIW dışındaki diğer tüm örneklerle kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.23 TNT, HNIW, karışımları ve kokristali için test sonuçları (Yang vd. 2013)

Örnek	Parçacık boyutu, $d_{50}/\mu\text{m}$	Darbe Hassasiyeti, H_{50}/cm	Detonasyon hızı, m s^{-1}	Detonasyon basıncı, MPa
TNT	98	103	6712	19,1
HNIW	99	13	8770	36,1
HNIW-TNT karışımı	98	19	8058	28,7
HNIW/TNT kokristali	100	30	8426	32,3

Elde edilen kokristalin termal davranışının incelenmesi için DSC ve TGA testleri uygulanmış elde edilen termogramlar Şekil 2.24'te paylaşılmıştır. Kokristalin DSC

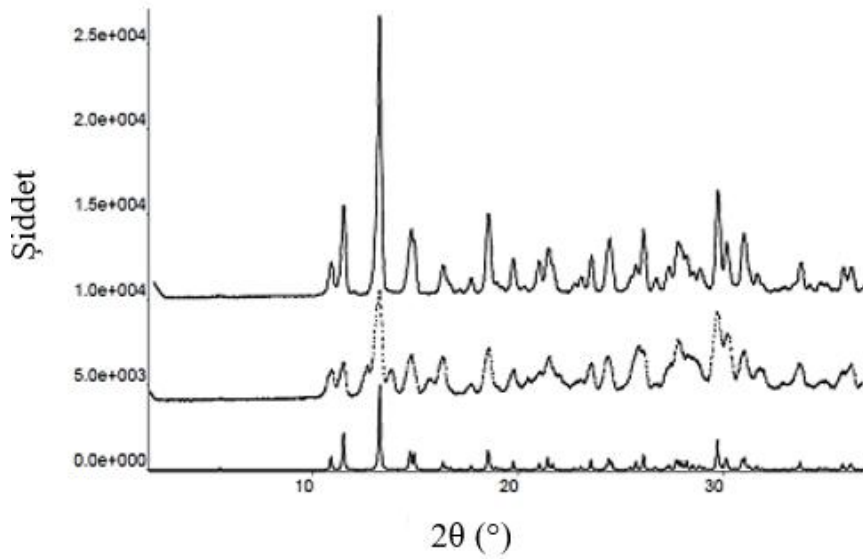
eğrilerinde 134°C görülen dar endotermik pik kokristalin erime noktası olarak belirlenmiştir. Bu durum kokristalin erime noktasının TNT'nin erime noktasından yüksek olduğunu işaret etmektedir. HNIW/TNT karışımının DSC eğrilerinde gözlenen 79°C'taki pik TNT'nin erime noktasını işaret etmektedir. Şaşırtıcı bir biçimde farmasötik alanında elde edilen kokristallerin aksine HNIW/TNT kokristalinde 170-265°C sıcaklık aralığında iki adet ekzotermik pik gözlenmiştir. Bu durum kokristal yapısının bu sıcaklık bölgesinde bozulduğu ve kristalin sıvı TNT ve HNIW'ye dönüşerek heterojen bozunmaya uğradığı ile açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 2.24 HNIW/TNT karışımı ve HNIW/TNT kokristallerine ait DSC (sol) ve TG (sağ) analizleri sonucu (Yang vd. 2013)

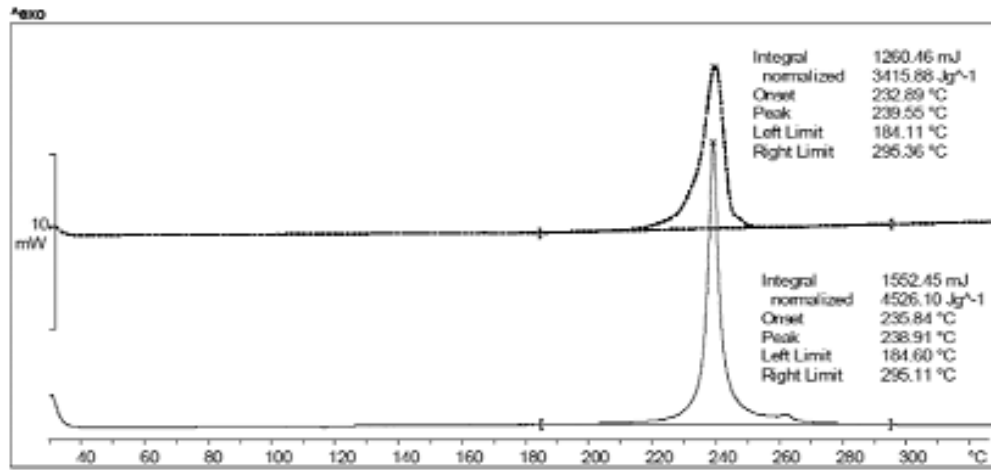
Anderson ve arkadaşlarının (2014) yapmış olduğu çalışmada Resonant Acoustic Mixing (RAM) kullanarak 2:1 molar oranına sahip HNIW (CL-20)/HMX kokristalleri elde etmişlerdir. RAM teknolojisi ResoDyn Corp. tarafından geliştirilmiş ve düşük güçle, düşük frekansla, herhangi bir karıştırıcı bıçak kullanmadan gönderdiği akustik dalgaların potansiyel enerjiye dönüşmesiyle osilasyon yaratarak karıştırma gerçekleştirilmesini sağlamaktadır (Hope vd. 2015). Çalışmada 100 mg ölçeğinde ve 1-5 g ölçeğinde geleneksel çözelti fazından ve 100 mg ölçeğinde RAM kullanarak

kokristaller elde edilmiş ve karşılaştırmalı olarak karakterize edilmiştir. 100 mg çözelti fazı çalışmaları için 0,5 mM HNIW ve HMX etanol ve DMSO karışımı içerisinde çözülmüş ve elde edilen çözelti oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılmıştır. Yaklaşık 10 günün sonunda iğne yapılı kristallerden oluşan kümeler gözlenmiştir. 100 mg ölçeğindeki çalışmalara daha uygun olduğu düşünülen başka bir çalışma daha gerçekleştirilmiş HNIW ve HMX oda sıcaklığında asetonitril içerisinde çözülerek asetonitrilin %70'i buharlaştırılarak 2-propanol ilave edilmiş ve kokristaller elde edilmiştir. 1 g ölçeğindeki çalışmalarda başlangıçta kullanılan asetonitril buharlaştırılmadan 25 mL test tüplerinde manyetik karıştırıcı ile karıştırma yapılmış, 5 g ölçeğindeki çalışmalarda ise Mettler Toledo EasyMax 100 mL cam reaktörü mekanik karıştırıcı ile birlikte kullanılmıştır. RAM kullanılarak gerçekleştirilen “mekanokimyasal” (mechanochemical) kokristalizasyon çalışmalarında HNIW (80,1 mg, 0,1826 mmol) ve HMX (27,03 mg, 0,0913 mmol) küçük bir vial içerisine eklenmiş, üzerlerine 33 μ L 30:70 v:v asetonitril:2-propanol karışımından ilave edilmiştir ve LabRAM 60 Hz otorezonans modunda %80 intensity değerine ayarlanmıştır. Elde edilen kokristallerin PXRD desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 2.25’de verilmiştir. Bolton ve arkadaşları (2012) tarafından elde edilen HNIW/HMX kristallerine kıyasla RAM yöntemiyle elde edilen HNIW/HMX kokristalleri birbirlerinden farklı desenler göstermiştir.



Şekil 2.25 HNIW/HMX kokristaline ait PXRD analizi sonuçları, orta; 100 mg ölçeği, üst; 40 g ölçeği, alt; hesaplama ile elde edilen (Anderson vd. 2014)

Elde edilen kokristalin termal özellikleri DSC ile incelenmiş, karışım halindeki CL-20/HMX ile karşılaştırılmıştır ve iki belirgin farklılık tespit edilmiştir (Şekil 2.26). Kokristal onset sıcaklığı (235,8°C) karışım onset sıcaklığına (232,9°C) kıyasla daha yüksek olarak tespit edilmiş, ayrıca toplam integrale açığa çıkan ısı değeri de kokristal için çok daha yüksek olarak gözlenmiştir. Bu gözlem kokristalizasyon sırasında bağ oluşturmeyen kuvvetli etkileşimlerle kristal için paketlenme gerçekleştiğine işaret etmektedir.



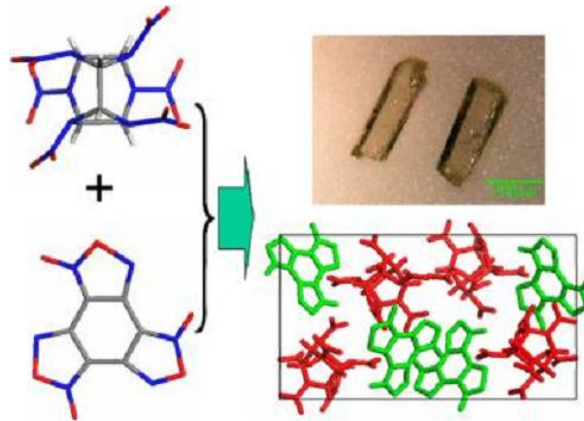
Şekil 2.26 CL-20/HMX karışımı (üst) ve CL-20/HMX kokristaline (alt) ait DSC analizi sonuçları (Anderson vd. 2014)

Elde edilen numunelere STANAG 4489 Ed.1 uyarınca ERL Type 12 darbe hassasiyeti testi uygulanmış, 2,5 kg ağırlık düşürülmüştür. Sürtünme testleri ise AOP-7, 201.02.006 uyarınca “BAM Friction Test” uygulanmıştır. Hassasiyet testlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 2.24’te paylaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kokristal darbe hassasiyetinin girdi bileşenlerine kıyasla arttığı ve literatürde daha önce verilen veriler ile uyuşmadığı (Bolton vd. 2012) değerlendirilmiştir.

Çizelge 2.24 CL-20, HMX, RDX ve CL-20/HMX kokristaline ait hassasiyet testleri sonuçları

Örnek	ERL Darbe Hassasiyeti (50%), cm	BAM Sürtünme Hassasiyeti, N
ϵ -HNIW	26	72
HMX (sınıf 5)	28	80
RDX (tip II, sınıf 5)	18	168
HNIW/HMX kokristali	17	72

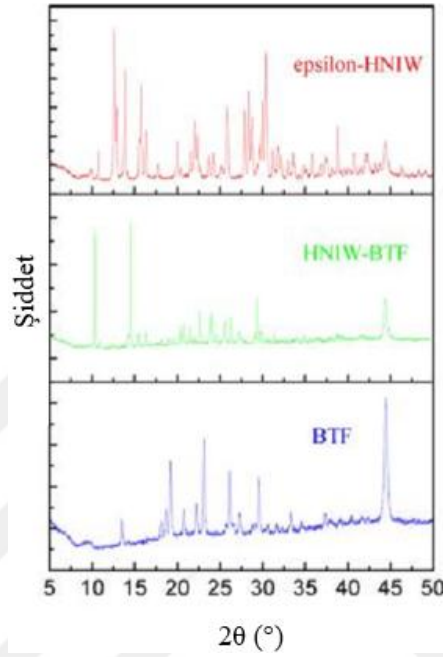
Yang ve arkadaşlarının (2012) yapmış olduğu çalışmada HNIW/BTF (benzotrifuroxan) kokristalleri elde edilmiş ve SXRD, optik mikroskop, DSC gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Kokristallerin elde edilmesi için 438 mg ϵ -HNIW (1 mmol) ve 252 mg BTF (1 mmol) 100 mL etanol içerisine alınmış ve tam çözünme sağlanması için hafifçe ısıtılmıştır ve yavaşça buharlaşacak şekilde oda sıcaklığında birkaç gün boyunca bırakılmıştır. Hafif sarı renkli prizmatik 1:1 HNIW/BTF kokristalleri elde edilmiştir. Bu kokristaller ayrıca metanol, etil asetat ve aseton alternatif çözücülerini ile de elde edilmiştir. Kokristalin girdi bileşenlerinin yapısı, kokristalin öngörülen yapısı ve kokristalin mikroskop görüntüsü Şekil 2.27’de paylaşılmıştır.



Şekil 2.27 HNIW/BTF kokristali yapısı ve optik mikroskop görüntüsü (Yang vd. 2012)

Elde edilen kokristallerin PXRD (Şekil 2.28), IR ve DSC-TG testleri sonucunda yeni bir “nonsolvated” kristal fazda olduğu görülmektedir. HNIW-BTF kokristallerinin SXRD analizleri $P2_12_12_1$ uzay grubuna sahip ortorombik sistem olduğunu doğrulamaktadır.

Elde edilen kokristalin detonasyon özellikleri termodinamik yazılım kodu ile hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlara göre HNIW/BTF kristalinin detonasyon hızı ve basıncı saf BTF'ye kıyasla sırasıyla %6,5 ve %14,0 şeklinde artış göstermiştir (Çizelge 2.25).



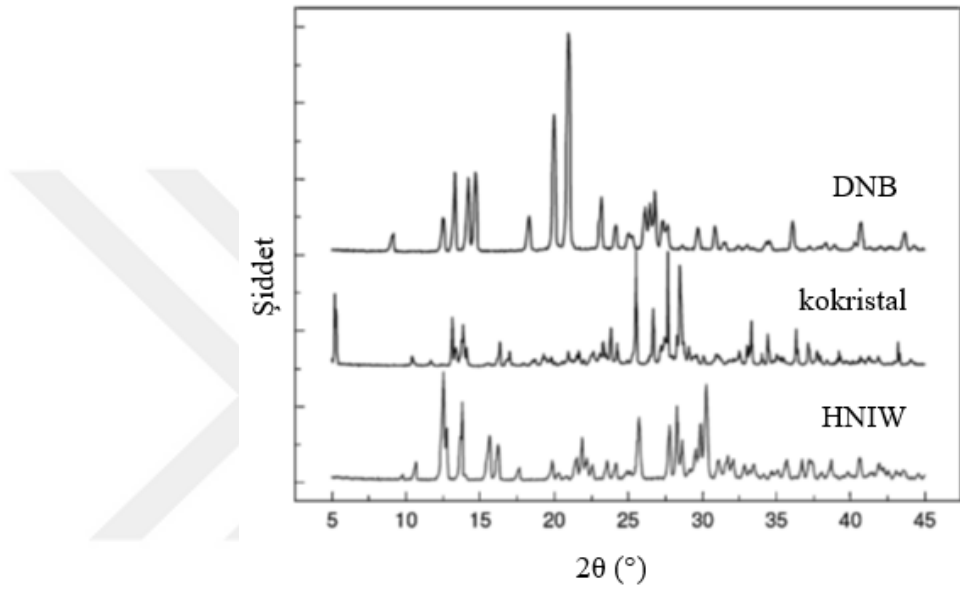
Şekil 2.28 HNIW, BTF ve HNIW/BTF kokristaline ait PXRD analizi sonuçları (Yang vd. 2012)

Çizelge 2.25 HNIW, BTF ve HNIW/BTF kokristaline ait detonasyon hızı ve basıncı hesaplamaları (Yang vd. 2012)

Örnek	Yoğunluk (g/cm ³) (kristallografik)	Detonasyon hızı (m/s)	Detonasyon Basıncı (GPa)
ε-HNIW	2,035	9385	44,9
BTF	1,901	8425	34,3
HNIW/BTF kokristali	1,918	8969	39,1

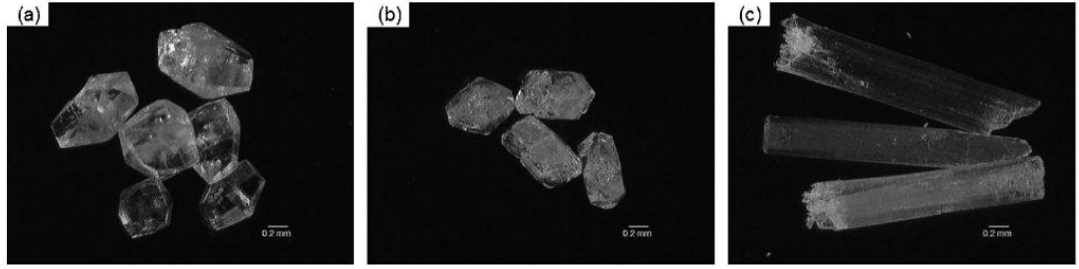
Wang ve arkadaşlarının (2014) yapmış olduğu çalışmada HNIW ve DNB (1,3-dinitrobenzene) kokristalize edilerek özgün kristaller elde edilmiştir. Çalışmada molar olarak 1:1 oranında HNIW ve DNB minimum miktardaki susuz etanol içerisinde

çözölmüş, katı parçacıkların tamamen çözölməsi için hafifçe ısıtma uygulanmıştır. Çözelti filtre edilerek temiz bir vial içerisine alınmış ve 30°C sıcaklıkta vial kapağı gevşek olacak şekilde birkaç gün kristallenmeye bırakılmış ve şeffaf renkli prizmatik HNIW/DNB kokristalleri elde edilmiştir ve PXRD, optik mikroskop, DSC-TG ve hassasiyet testleri uygulanmıştır. Elde edilen XRD sonuçları Şekil 2.29’da, kristal görüntöleri ise Şekil 2.30’da paylaşılmıştır.

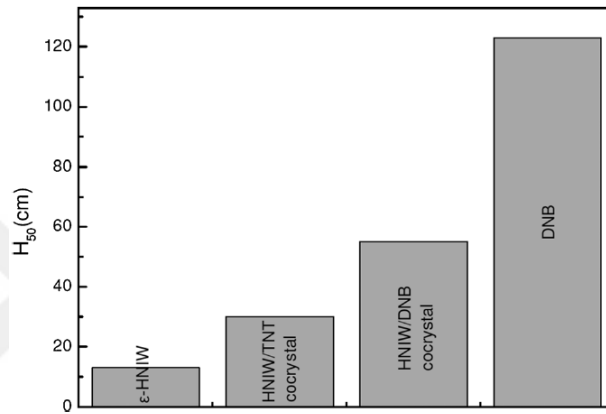


Şekil 2.29 HNIW, DNB ve HNIW/DNB kokristaline ait XRD analizleri (Wang vd. 2014)

XRD desenleri incelendiğinde kokristal deseninde 10-23° aralığında saf HNIW ve DNB’ye ait ana piklerin kaybolduğu görölmekte 23-30° aralığında ise keskin yeni piklerin oluştuğu görölmektedir. Bu kaybolan ve pikler malzemenin saf DNB ya da HNIW polimorflarından biri olmadığına ve yeni bir madde elde edildiğine işaret etmektedir. Hassasiyet testleri Çin GJB-772A-97 standard metot 601.2’ye göre gerçekleştirilmiş ve 30 mg patlayıcı üzerine WL-1 tipi ekipman ile 2 kg’lık ağırlık düşürölmüştür. Şekil 2.31’de verilen test sonuçları incelendiğinde elde edilen kokristalin darbe hassasiyetinin HNIW’ye kıyasla çok daha düşük olduğu, aynı zamanda HNIW/TNT kokristalinden de daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Hesaplanan detonasyon hızları incelendiğinde HNIW/DNB kokristali 8434 m/s, HNIW/TNT kokristali 8466 m/s olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.30 HNIW (a), DNB (c) ve HNIW/DNB (b) kokristaline ait mikroskop görüntüleri (Wang vd. 2014)

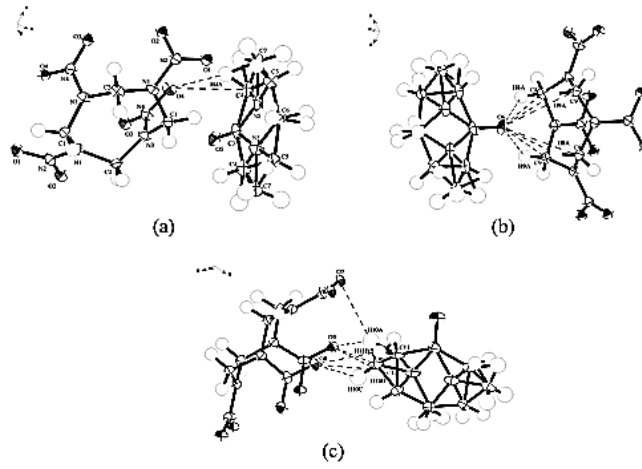


Şekil 2.31 HNIW, HNIW/TNT kokristali, HNIW/DNB kokristali ve DNB'ye ait darbe hassasiyeti sonuçları (Wang vd. 2014)

Shen ve arkadaşlarının (2011) yapmış olduğu çalışmada HMX ve TATB kullanılarak HMX/TATB kokristalleri elde edilmiş ve hem enstrümantal olarak karakterize edilmiş hem de modelleme yapılarak yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Kristallerin elde edilmesi için çözücü-antiçözücü yöntemi kullanarak 0.45 g HMX ve 0.005 g TATB (kütlece oran 9:1, molar oran 8:1) 420 mL DMSO içerisinde 45°C sıcaklıkta çözülmüş ardından içerisine belirli bir sıcaklıkta damla damla distile su ilave edilmiş ve birkaç saat karıştırılmıştır. Filtrasyon uygulanmış ardından 5 kez distile su ile yıkanarak geriye kalan solvent uzaklaştırılmış dondurarak kurutma (freeze drying) yöntemiyle son ürün elde edilmiştir. Aynı yöntem ile TATB ve HMX malzemeleri de rekristalize edilmiştir. Modelleme çalışmalarında Materials Studio 3.0 yazılımının Discover modülü kullanılmıştır.

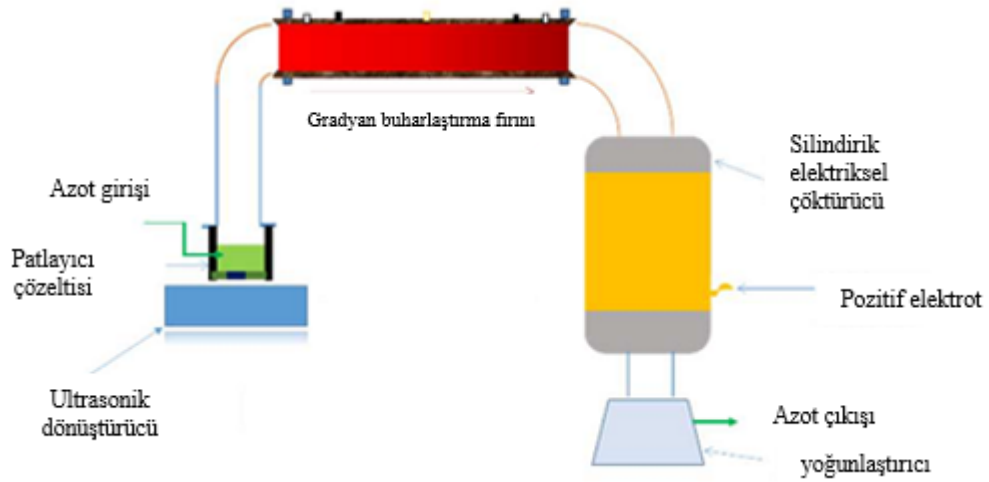
Lin ve arkadaşları (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmadan HMX patlayıcısının hassasiyetinin düşürülmesi için N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) ile HMX/NMP

kokristalleri elde edilmiştir. Kristallerin elde edilmesi için 1 g HMX 50 mL NMP içerisine eklenerek oda sıcaklığında yarım saat süreyle karıştırılmıştır. Çözelti filtre edilmiş ve filtrat hareket ettirilmeden 70°C sıcaklıkta 7 gün boyunca bırakılmıştır ve turuncu renkli kristaller elde edilmiştir. Elde edilen kokristal yapısal olarak incelendiğinde Şekil 2.32’de verildiği gibi 3 farklı şekilde HMX ve NMP’nin bir araya geldiği düşünülmektedir. b ile gösterilen yapıda altılı halkaya ait hidrojen bağları görülmektedir. Diğer hidrojen bağı tiplerine göre daha kararlı ve tercih edilen niteliktedir.



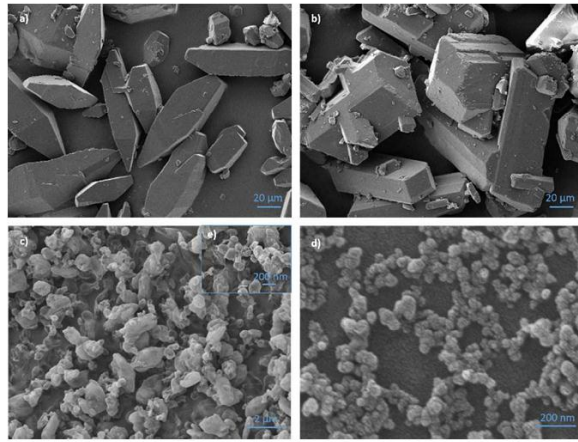
Şekil 2.32 HMX ve NMP arası etkileşimler

Gao ve arkadaşları (2014) yapmış oldukları çalışmada Şekil 2.33’te şematik olarak gösterimi verilmiş olan spray destekli ultrasonik elektrostatik adsorpsiyon metodu ile (ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method - USEA) CL-20/HMX nano enerjik kokristalleri elde etmişlerdir. Kokristallerin elde edilmesi için CL-20 ve HMX, 25°C sıcaklıkta doygunluk noktasının altında 50 mL aseton içerisinde çözölmüştür. Elde edilen çözelti 250 mL ultrasonik kap içerisine alınmış ultrasonik transduser aktive edildiğinde kap içerisinde sıvı kısmın üstünde aerosol oluşturulmuş bu aerosoller damlacıklara dönüştürölerek inert gaz ile fırına gönderilmiştir. Fırın içerisine giren damlacıkların çözücüsü uzaklaşarak nano ölçekli kristalleri oluşturmuştur. Elde edilen parçacıklar 60°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Nano parçacıklar elektrostatik kuvvet etkisi altında anot katot arasındaki yönelme ile adsorbe edilmiştir.



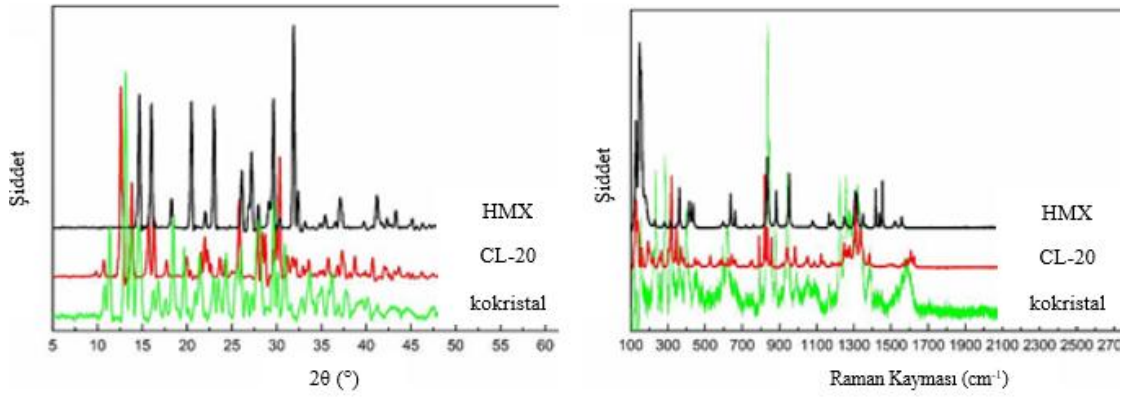
Şekil 2.33 USEA yönteminin şematik gösterimi (Gao vd. 2014)

CL-20, HMX ve CL-20/HMX kokristali örneklerinin morfolojileri FE-SEM ile incelenmiş elde edilen görüntüler Şekil 2.34'te verilmiştir. Elde edilen kokristal parçacıklarının CL-20 ve HMX kristallerine göre oldukça farklı bir morfolojiye sahip ve küresel karakterde olduğu ve SEM görüntüleri üstünde sayılan 300'den fazla parçacığın ölçümüyle ortalama parçacık boyutunun 253 ± 30 nm olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.34 HNIW (a), HMX (b), CL/20/HMX kokristalleri (c,d) FE-SEM görüntüleri (Gao vd. 2014)

Nano CL-20/HMX kokristalleri PXRD ve Raman spektroskopisi ile de incelenmiş elde edilen parçacıkların kokristali oluşturan girdi bileşenlerine kıyasla farklı karaktere sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2.35'te verilmiştir.



Şekil 2.35 CL-20, HMX ve CL-20/HMX kokristallerine ait PXRD (sol) ve raman (sağ) spektroskopisi analizleri (Gao vd. 2014)

Zhang ve Zhao tarafından (2014) gerçekleştirilen çalışmada enerjisi yüksek ve termal kararlılığı diğer birçok patlayıcıdan daha yüksek olan LLM-105 (2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide ile HMX, HNIW, RDX ile çeşitli kokristaller elde edilmiştir. LLM-105/HMX kokristalinin elde edilmesi için 0,246 g LLM-105 ve 0,332 g HMX (molar oran 1:1) dört boyunlu balon içerisine alınmış ve 12 mL DMSO ilave edilerek üç saat süreyle 90°C sıcaklıkta çözünme sağlanana kadar karıştırılmıştır. Çözelti cam bir kap içerisine alınarak oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiş, ardından üzerine etanol eklenerek 2 gün boyunca beklendikten sonra filtre edilerek kurutulmuştur. LLM-105/HNIW kokristalinin elde edilmesi için 0,246 g LLM-105 ve 0,500 g HNIW dört boyunlu balon içerisine alınmış üzerine 12 mL DMSO ve 2 mL trifloroasetik asit ilave edilerek karıştırılırken 90°C sıcaklığa ısıtılmıştır. LLM-105/HNIW kokristali için gerçekleştirilen diğer yöntemde ise 0,246 g LLM-105 ve 0,500 g HNIW dört boyunlu balon içerisine alınmış üzerine 10 mL DMSO ilave edilmiştir. LLM-105/RDX kokristalinin hazırlanması için ise 0,246 g LLM-105 ve 0,253 g RDX dört boyunlu balon içerisine alınmış ve üzerine 8 mL DMSO ilave edilerek karıştırılırken 90°C sıcaklığa ısıtılmıştır.

LLM-105 ve HMX ile elde edilmeye çalışılan kokristallerde çözücü olarak yalnızca DMSO kullanıldığında olumlu sonuç alınamamış ancak ortama trifloroasetik asit ilave edildiğinde kokristaller elde edilebilmiştir. Trifloroasetik sahip olduğu güçlü asiditesi ile LLM-105'in hidrojen bağlarına zarar verdiği ancak HNIW ile yeni hidrojen bağı oluşturduğu düşünülmektedir. Çalışma kapsamında elde edilen kokristallerin erime

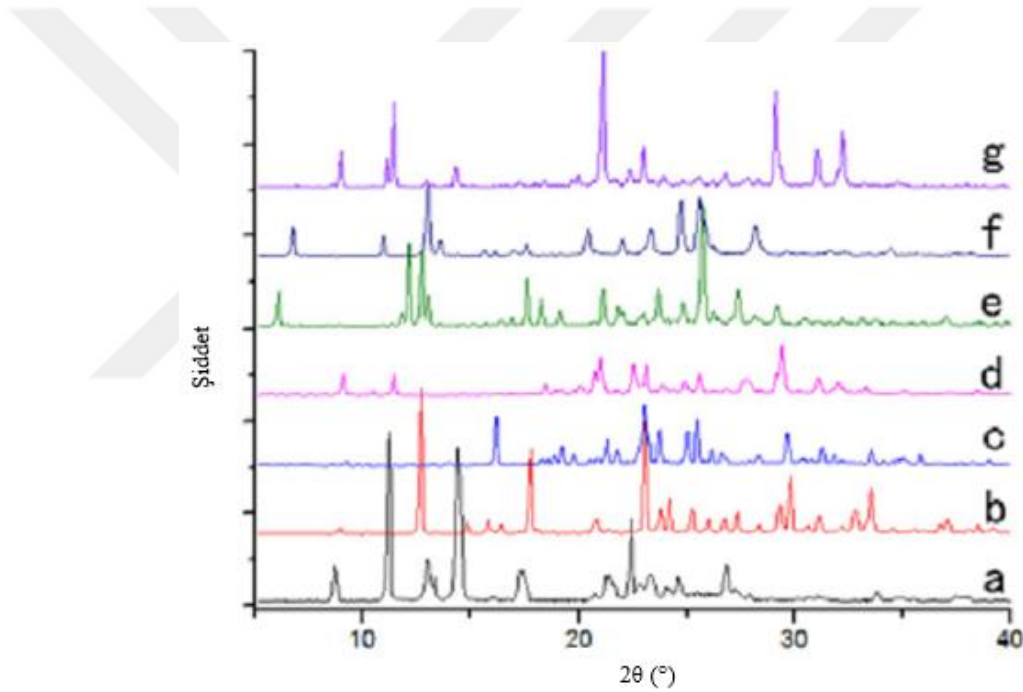
noktaları ve yoğunlukları ölçülmüş ve giriş maddeleriyle birlikte Çizelge 2.26’da paylaşılmıştır.

Çizelge 2.26 Girdi bileşenleri ve kokristallerin erime noktası ve yoğunluk değerleri (Zhang ve Zao 2014)

Örnek	Erime Noktası, °C	Yoğunluk, g/cm ³
LLM-105	354	1,913
RDX	204	1,823
HMX	269	1,897
LLM-105/HNIW	255	1,977
LLM-105/RDX	201	1,855
LLM-105/HMX	274	1,901

Hong ve arkadaşlarının (2015) yapmış oldukları çalışmada 1-nitronaphalene ile TNT, 2,4,6-trinitrofenol (pikrik asit) ve D-mannitol hekzanitrat (MHN) ile üç farklı hassas olmayan enerjik kokristal elde ederek karakterize etmişlerdir. 1-nitronaphalene molekülü yüzeyinde geniş bir aralıkta elektrostatik potansiyele sahip olduğu için elektronca fakir olan (electron-poor) enerjik molekülleri kendine çekmektedir. 1-nitronaphalene/TNT kokristalinin elde edilmesi için 173 mg 1-nitronaphalene ve 227 mg TNT (molar oran 1:1) içerisinde 30 mL metanol bulunan 100 mL’lik beher içerisine eklenmiş ve çözünme gerçekleşene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti 25°C sıcaklıkta yavaşça buharlaşacak şekilde birkaç gün boyunca bırakılmıştır ve iğne yapılı sarı renkli 1-nitronaphalene/TNT kokristalleri elde edilmiştir (kokristal-I). 1-nitronaphalene/pikrik asit kokristalinin eldesi için 173 mg 1-nitronaphalene ve 229 mg pikrik asit (molar oran 1:1) 30 mL diklorometan içerisine eklenmiş ve tamamen çözünme gerçekleşene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti 25°C sıcaklıkta yavaşça buharlaşacak şekilde birkaç gün boyunca bırakılmıştır ve sarı renkli “blade” tipi kokristaller elde edilmiştir (kokristal-II). Kristalizasyon yöntemiyle elde edilen bu malzemeler ayrıca eritme yöntemiyle de ayrıca hazırlanmıştır. Bunun için 173 mg 1-nitronaphalene ve 227 mg TNT (molar oran 1:1) test tüpü içerisine alınmış ve 85°C sıcaklıkta tüm maddeler eriyene kadar ısıtılmıştır. Ardından oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. 173 mg 1-nitronaphalene ve 229 mg pikrik asit (molar oran 1:1) test tüpü

içerisine alınmış 125°C sıcaklıkta tüm maddeler eriyene kadar ısıtılmıştır. Ardından oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. MHN ile hazırlanacak olan numune için ise 173 mg 1-nitronaphthalene ve 452 mg MHN (molar oran 1:1) test tüpü içerisine alınmış ve 100°C sıcaklıkta tüm maddeler eriyene kadar ısıtılmıştır. Ardından oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır (kokristal-III). Kokristal-I, kokristal-II ve kokristal-III olarak işaretlenmiş olan numuneler PXRD, DSC ve hassasiyet testleriyle karakterize edilmiş, ayrıca oluşturulan kokristallerin yapısı belirlenmeye çalışılarak ORTEP diyagramları verilmiştir. Şekil 2.26’da verilen girdi bileşenlerine ve elde edilen kokristallere ait PXRD desenleri incelendiğinde girdi bileşenlerine kıyasla çok daha farklı desenler verdiği gözlenmiştir.



Şekil 2.36 1-nitronaphthalene (a), TNT (b), pikrik asit (c), MHN (d), kokristal-I (e), kokristal-II (f), kokristal-III (g) PXRD desenleri

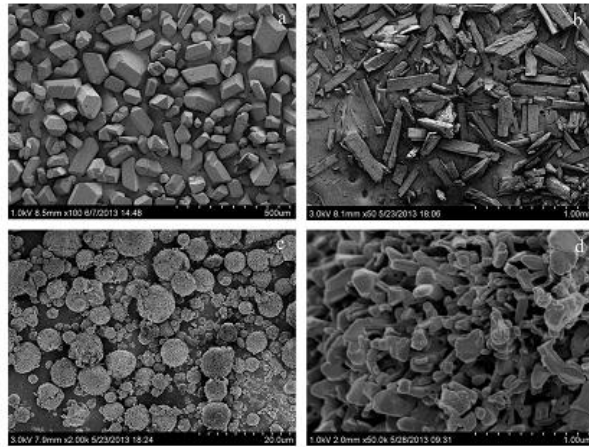
Elde edilen kokristallerin ve girdi bileşenlerinin erime noktaları ve bozunma sıcaklıkları Çizelge 2.27’de verilmiştir. Analizler 10°C/dakika ısıtma hızı ile DSC ile incelenmiştir. 1-nitronaphthalene sahip olduğu özgün yapısı ile 56°C erime noktası ve 184°C bozunma noktasıyla düşük erime noktası ve yüksek termal kararlılığa sahiptir. Elde edilen kokristallerin de girdi bileşenlerine kıyasla bozunma sıcaklıklarının çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Darbe hassasiyeti testleri için ise GJB Z277A-1994 Bruceton

metodu kullanılmış, 20 mg numune üzerine 10 kg veya 2 kg ağırlık düşürülerek %50 detone olma değeri hesaplanmıştır (Çizelge 2.27).

Çizelge 2.27 Girdi bileşenleri ve kokristallere ait erime noktası, bozunma sıcaklıkları ve darbe hassasiyetleri (Hong vd. 2015)

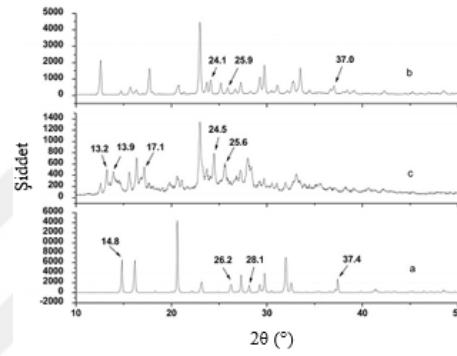
Örnek	Erime Noktası, °C	Bozunma Sıcaklığı, °C	Darbe Hassasiyeti, h_{50}
1-nitronaftalen	56	184 (buharlaşma)	>100
TNT	79	225 (buharlaşma)	88,4
Pikrik asit	120	274 (buharlaşma)	52,9
MHN	106	186	39
Kokristal-I	62	240 (buharlaşma)	>100
Kokristal-II	67	260 (buharlaşma)	>100
Kokristal-III	92	194	63,6

Li ve arkadaşları (2015) yapmış oldukları çalışmada püskürtmeli kurutma (spray drying) yöntemi kullanarak HMX/TNT kokristalleri elde ederek karakterize etmişlerdir. Kokristalin elde edilmesi için 2,4 g HMX ve 0,6 g TNT 100 mL aseton içerisinde çözülmüştür. Sprey kurutma yöntemi için Buchi Mini Spray Dryer ekipmanı kullanılmış besleme ve boşaltma sıcaklıkları sırasıyla 65°C ve 45°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Nano parçacıklar siklon ile ayrılmış mikro parçacıklar cam toplayıcıya ayrılmıştır. Elde edilen parçacıkların morfolojileri SEM ile incelenmiş, görüntüler Şekil 2.37’de paylaşılmıştır.



Şekil 2.37 HMX (a), TNT (b), HMX/TNT kokristali (c,d) SEM görüntüleri (Li vd. 2015)

HMX parçacıklarının polihedron yapıda olduğu ve ortalama büyüklüğünün 100 μm olduğu belirlenmiştir. TNT parçacıklarının ise çok miktarda kenar ve köşeye sahip olduğu ve ortalama parçacık boyutunun 300 μm olduğu gözlenmiştir. Şekil 2.37’de HMX/TNT kokristaline ait küresel yapıya sahip 1– 10 μm aralığında görülmektedir, d görüntüsünde yakınlaştırma arttırıldığında büyük küresel yapının 50-200 nm aralığında daha küçük kürelerin topaklanması, aglomerasyonu ile oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 2.38’de verilmiş olan XRD desenleri incelendiğinde HMX/TNT kokristalinde HMX ve TNT’nin ayrı ayrı alınmış desenlerinde gözlenmeyen yeni pikler olduğu gözlenmiştir.



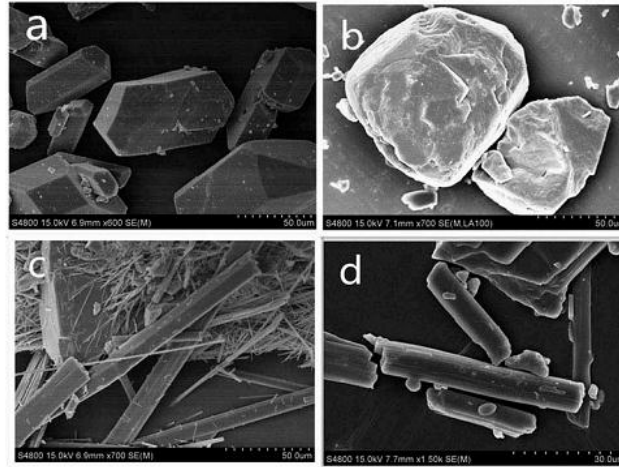
Şekil 2.38 HMX, TNT ve HMX/TNT kokristali XRD desenleri (Li vd. 2015)

Numunelere darbe hassasiyeti testi “ERL type 12 drop hammer” aparatı ile “GJB-772A-97 standard method 601.03” uyarınca uygulanmış 2,5 kg’lık ağırlık 35 mg numune üzerine %50 bağıl nem ortamında bırakılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2.28’de paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde HMX/TNT kokristalinin HMX’e kıyasla hassasiyeti üç katı oranında düşmüştür.

Çizelge 2.28 HMX, TNT, HMX/TNT karışımı ve kokristalina ait darbe hassasiyeti sonuçları (Li vd. 2015)

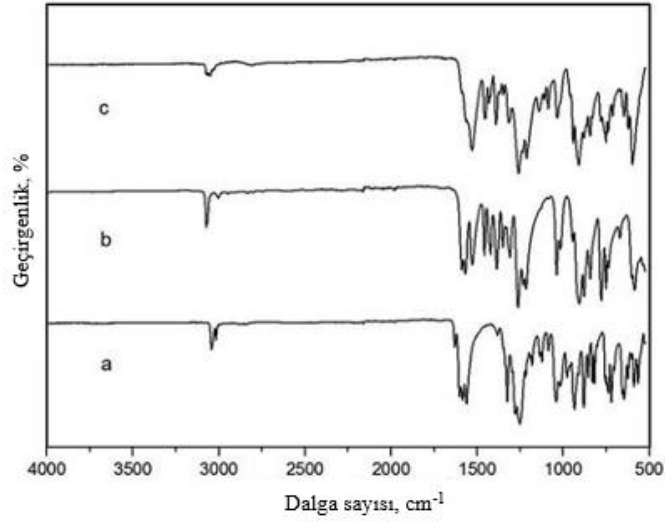
Örnek	Darbe Hassasiyeti, h_{50} , cm	Standart Sapma
HMX	19,6	0,03
TNT	149,6	0,03
HMX/TNT karışımı	31,3	0,04
HMX/TNT kokristali	62,1	0,03

Gao ve arkadaşlarının (2017a) yapmış olduğu başka bir çalışmada çözücü buharlaştırma yöntemiyle CL-20/RDX kokristalleri elde edilmiştir. Kokristallerin eldesi için 0,044 g CL-20 0,022 g RDX (molar oran 1:1) 25 mL asetonitril içerisine eklenmiş karıştırma yapılmış ve ardından 10 dakika boyunca ultrasonik olarak muamele edilmiştir. Elde edilen çözelti cam bir kap içerisine alınmış ve delikli bir plastik film ile üstü kapatılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılmıştır. 5 gün sonra renksiz, transparan kristaller elde edilmiştir. Örnek vakum altında kurutma işlemi ile 2 saat içerisinde kurutulmuştur ve 0.0645 g kristal %97,73'lük bir verim ile elde edilmiştir. Elde edilen kokristaller giriş bileşenleri ile birlikte morfolojik olarak SEM ile incelenmiştir. (Şekil 2.39) Elde edilen görüntüler değerlendirildiğinde CL-20 kristalleri düzensiz polihedronlar şeklindeyken RDX kristalleri daha yuvarlak köşelere sahipti. Buna karşın kokristal incelendiğinde her iki yapıdan da farklı olarak “rod-like” kristaller elde edilmiştir.



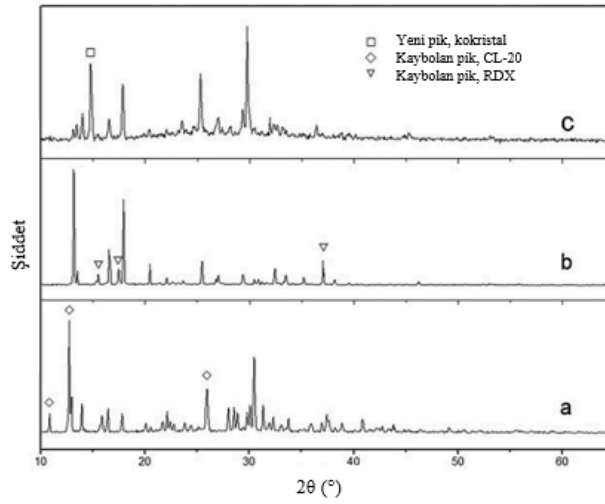
Şekil 2.39 CL-20 (a), RDX (b), CL-20/RDX kokristali (c,d) SEM görüntüleri (Gao vd. 2017)

SEM yönteminde olduğu gibi hem girdi bileşenleri hem de kokristalin FTIR spektrumları alınarak aralarındaki farklılıklar ortaya konmaya çalışılmıştır. (Şekil 2.40) Bazı absorpsiyon piklerinin yerinin değiştiği ve şiddet değerlerinin değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 2.40 CL-20, RDX ve CL-20/RDX kokristali için FTIR analizleri (Gao vd.2017)

CL-20 ve RDX malzemelerinin XRD desenleri alınmış CL-20/RDX kristalleri ile karşılaştırmalı olarak elde edilen sonuçlar Şekil 2.41’de verilmiştir. Yeni gözlenen pikler ve kaybolan pikler desenler üzerinde işaretlenmiştir. 14,8°’de CL-20/HMX kokristali deseninde güçlü bir yeni pik gözlenmiştir.



Şekil 2.41 CL-20 (a), RDX (b), CL-20/RDX kokristali (c) XRD desenleri (Gao vd.2017)

Darbe hassasiyeti ve sürtünme hassasiyeti testleri GJB-772A-97 standard method 601.2 ve 602.1 uyarınca gerçekleştirilmiş, darbe hassasiyeti testinde 30 mg numune üzerine 2,5 kg’lık ağırlık düşürülmüş, sürtünme hassasiyeti testlerinde MGY-1 “pendulum

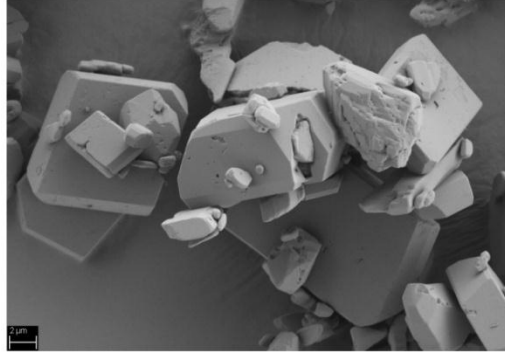
weight friction apparatus” kullanılarak 20 mg numune üzerinde 80° açı ile 1,5 kg’lık ağırlık hareket ettirilmiştir. Hassasiyet testlerinde hem giriş maddeleri, hem kokristal hem de giriş maddelerinin karışımı test matrisine alınmış ve karşılaştırmalı olarak değerler Çizelge 2.29’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde karışımın darbe hassasiyetinin CL-20 seviyesinde ancak kokristalin bunlara kıyasla çok daha düşük olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 2.29 RDX, CL-20, CL-20/RDX karışımı ve kokristaline ait hassasiyet testleri sonuçları (Gao vd.2017)

Örnek	Darbe Hassasiyeti, h_{50} , cm	Sürtünme Hassasiyeti, P, %
RDX	49,8	80
CL-20	13,6	100
CL-20/RDX karışımı	14,3	95
CL-20/RDX kokristali	29,4	80

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, ICT’de Herrmannsdörfer ve çalışma arkadaşları (2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmada 2:1 CL-20:HMX kokristalleri üzerine çalışmalar yürütülerek CL-20 ve HMX için aseton/2-propanol ve asetonitril/2-propanol çözücü karışımlarında çözünürlük testleri gerçekleştirilmiştir. Çözelti ortamında kokristalizasyon yöntemi ile 15 mL 2-propanol ϵ ya da β -CL-20 (112,1 mg, 0.2558 mmol) ve β -HMX (37,9 mg, 0.1280 mmol) üzerine eklenmiş ve karışım 40°C sıcaklıkta ceketli reaktör içerisinde karıştırılarak çözünmesi beklenmiştir (çalışmada kullanılan çözücülerin tamamı 3Å moleküler elek (molecular sieve) üzerinde kurutularak kullanılmıştır. Su içeren çözücüler kullanıldığında CL-20’nin faz transferine uğradığı daha önceki çalışmalarda literatürde bildirilmiştir) Darbe ve sürtünme hassasiyeti testleri için 6 g ölçeğinde kokristal eldesi için 30 mg CL-20/HMX aşırı kristali içeren 30 mL 2-propan ϵ -CL-20 (4,3805, 9,9969 mmol) ve β -HMX (1,4803 g, 4.9983 mmol) üzerine eklenmiş ve karışım ceketli reaktör içerisinde 40°C sıcaklıkta 2 gün süreyle karıştırılmıştır. Kokristal parçacıklarının ortalama parçacık boyutları lazer kırınımı ile 7,2 μ m olarak ölçülmüş, SEM görüntüleri Şekil 2.42’de paylaşılmıştır.

Darbe ve sürtünme hassasiyetleri testleri DIN EN 13631-4 ve DIN EN 13631-3 uyarınca gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Çizelge 2.30’da paylaşılmıştır.



Şekil 2.42 CL-20/HMX kokristali SEM görüntüsü (Herrmannsdöfer vd. 2015)

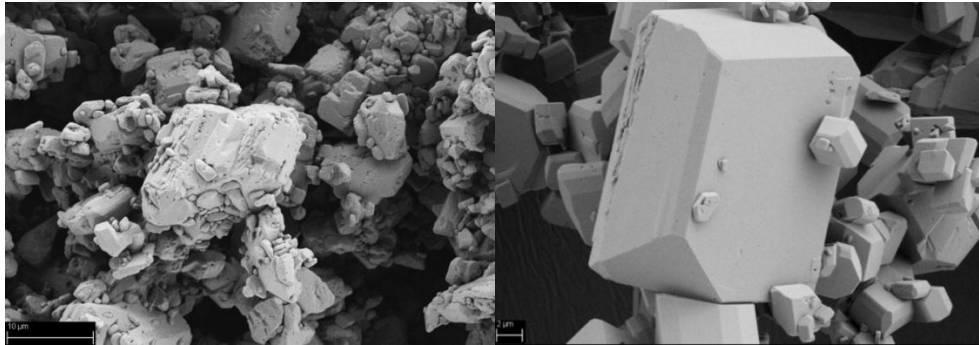
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde daha önce Bolton ve Anderson (2012) tarafından yayınlanmış olan sonuçlara kıyasla kokristal darbeye karşı daha yüksek hassasiyet göstermiştir. Sürtünme hassasiyeti CL-20 ve HMX’e kıyasla daha düşük tespit edilmiştir. Darbe hassasiyeti testlerinde elde edilen bu olumsuz durum “solvent-mediated” kokrsitalizasyon yöntemiyle elde edilen kristallerin gözenekli ve düzensiz yüzeylere sahip olması ile ilişkilendirilmiştir.

Çizelge 2.30 CL-20, HMX ve CL-20/HMX kokristaline ait hassasiyet testleri sonuçları (Herrmannsdöfer vd. 2015)

Örnek	Darbe Hassasiyeti, Nm	Sürtünme Hassasiyeti, N
CL-20/HMX kokristali	1,5	168
β -HMX	7,5	144
ϵ -CL-20	1	108

Herrmannsdörfer ve çalışma arkadaşları tarafından (2016) gerçekleştirilen başka bir çalışmada bir önceki çalışmada bahsedildiği şekilde 2:1 CL-20/HMX kokristalleri elde edilmiş, kokristalizasyon işlemi için “sıvı destekli öğütme” (Liquid Assisted Grinding, LAG) yöntemi kullanılmıştır. LAG yöntemiyle kokristal eldesi için ceketli reaktör içerisine alınan ϵ -CL-20 (30,00 g, 68,46 mmol) ve β -HMX (10,14 g, 34,23 mmol) üzerinde 50 mL 2-propanol ilave edilmiş ve dönüş hızı 50 rpm’e ayarlanmış olan kanatlı

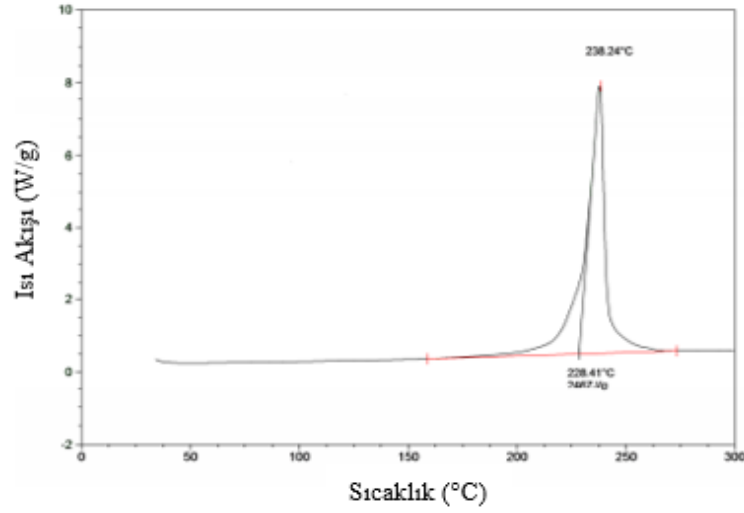
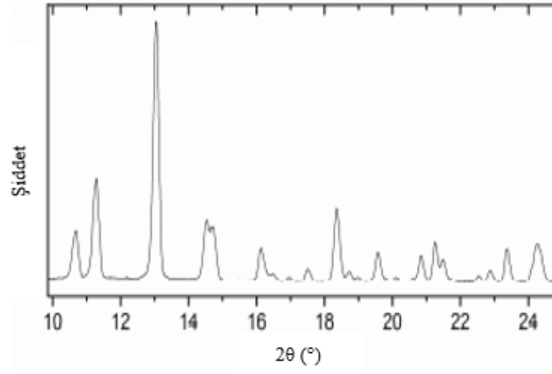
karıştırıcı bıçak (paddle agitator) ile 40°C sıcaklıkta 860 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırıcı bıçak özel olarak tasarlanmış ve boyutu iç cidar ile arasında 1 mm boşluk kalacak şekilde ayarlanmıştır. Bıçak 30 mm genişliğinde, 80 mm boyunda ve iki dikey kanat üzerinde 14 adet 5 mm çapında deliklere sahiptir. Bu yöntem ile elde edilen kokristaller yoğunluk, Raman spektroskopisi, parçacık boyutu belirlenmesi, DSC, FE-SEM ve XRD testlerine alınarak karakterize edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu 9,2 µm olarak belirlenen parçacıkların FE-SEM görüntüleri Şekil 2.43'te verilmiş olup kristallerin keskin kenarlara sahip olmadığı ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresinin uzatılarak daha yuvarlak şekillere sahip kristaller elde edilebileceği ön görülmektedir. Darbe ve sürtünme hassasiyetleri testleri DIN EN 13631-4 ve DIN EN 13631-3 uyarınca gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Çizelge 2.31'de paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Anderson ve arkadaşları (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada raporlanmış sürtünme hassasiyeti sonuçlarıyla uyumlu olarak belirlenmiş ancak kokristal daha yüksek darbe hassasiyeti göstermiştir. Elde edilen kristallerin XRD deseni ve DSC termogramı Şekil 2.44'te verilmiştir.



Şekil 2.43 CL-20/HMX kokristali FE-SEM görüntüleri (Herrmannsdöfer vd. 2016)

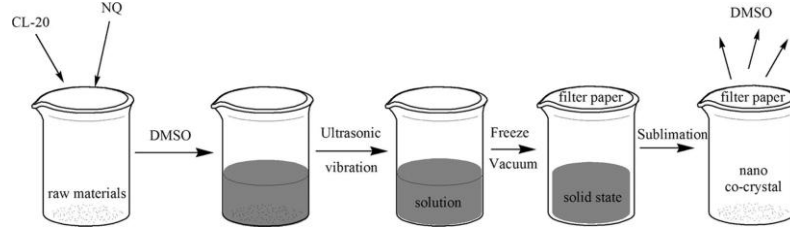
Çizelge 2.31 CL-20, HMX ve CL-20/HMX kokristaline ait hassasiyet testleri sonuçları (Herrmannsdöfer vd. 2016)

Örnek	Darbe Hassasiyeti, Nm	Sürtünme Hassasiyeti, N
CL-20/HMX kokristali	1,5 – 4,2	168
β-HMX	7,5	144
ε-CL-20	1	108

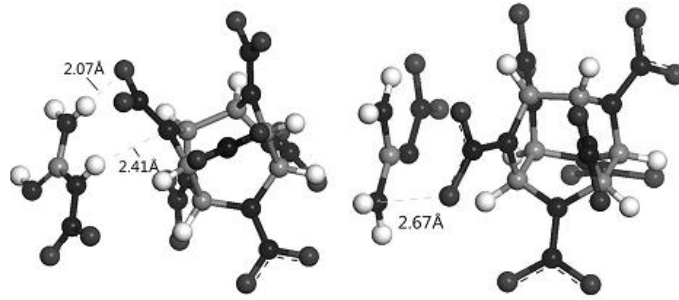


Şekil 2.44 CL-20/HMX kokristali XRD deseni (sol), DSC termogramı (sağ)

Gao ve arkadaşlarının (2017b) gerçekleştirmiş olduğu başka bir çalışmada CL-20/NQ (nitroguanidin) kokristalleri elde edilmesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Kokristallerin eldesi için 0,0438 g CL-20 ve 0,0104 g NQ (molar oran 1:1) 10 mL DMSO içerisine ilave edilmiştir. Karıştırma ve 1 saatlik ultrasonik muameleden sonra beher içerisindeki çözelti CHRIST Alpha 2-4 LD plus dondurarak kurutma ekipmanına konularak -45°C sıcaklıkta 5 Pa basınçta 2 gün süre ile kurutulmuştur. Uygulanan işlemlerin şematik görünümü Şekil 2.45'te verilmiştir. CL-20 ve NQ molekülleri arasında oluşabilecek hidrojen bağları Material Studio 6.1 ile simüle edilmiştir (Şekil 5.46). CL-20 molekülündeki -NO₂ gruplarındaki N atomları NQ'nun her iki yapısındaki -NO₂ gruplarındaki N atomları ile moleküller arası hidrojen bağları oluşturmaktadır. Bunun yanında CL-20 üzerindeki heterosiklik halka üzerindeki H atomları da NQ molekülünün yapılarından biri üzerinde bulunan -NH- üstündeki H atomu ile de hidrojen bağı oluşturmaktadır.

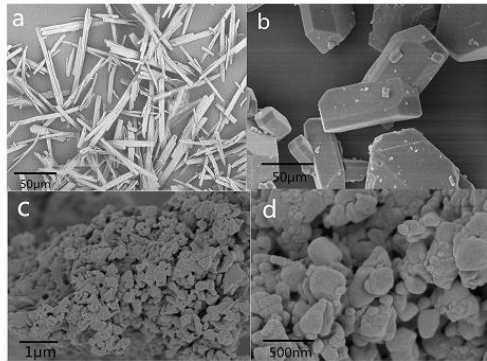


Şekil 2.45 Dondurarak kurutma yöntemi ile kokristal eldesi şematik gösterimi (Gao vd.2017)



Şekil 2.46 CL-20 ve NQ arası etkileşimler (Gao vd. 2017)

Elde edilen nano kristaller ve girdi bileşenleri Hitachi S-4800 SEM ile incelenmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 2.47’de verilmiştir. NQ kristalleri iğne yapısında iken ϵ -CL-20 kristalleri ise düzensiz polihedron yapısındadır ve parçacıklar 50 μm ve üzeri boyuttadır. NQ/CL-20 kokristalleri incelendiğinde ise küresel şekle yakın ve parçacık boyutları 500 nm’nin altında ölçülmüştür. Numunelere uygulanan XRD, FTIR testleri de uygulanmış ve alınan sonuçlarda kokristalde giriş maddelerine kıyasla farklılıklar tespit edilmiş.



Şekil 2.47 NQ (a), CL-20 (b), CL-20/NQ kokristalleri (c,d) SEM görüntüleri (Gao vd. 2017)

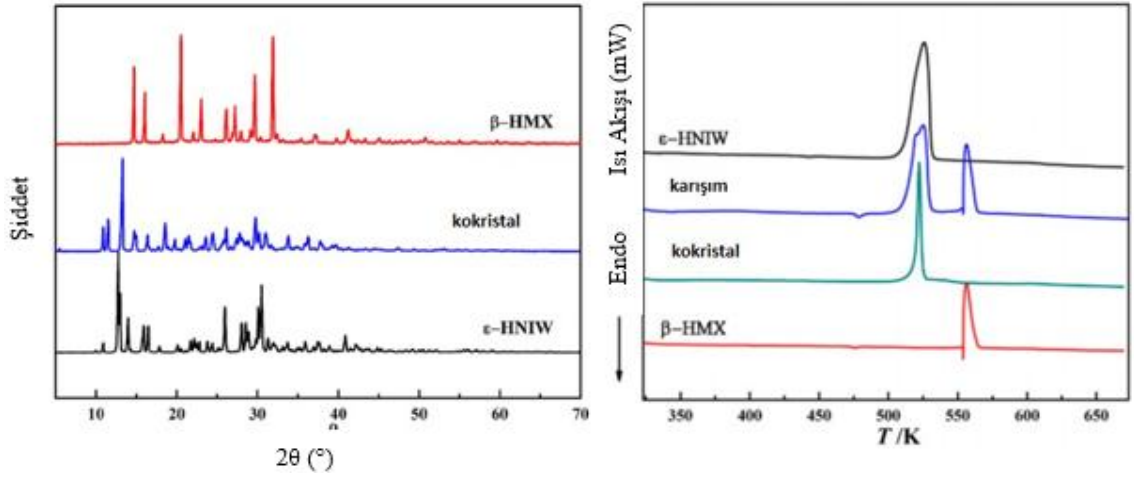
Numunelere uygulanan darbe sürtünme hassasiyeti testleri GJB772A-97 standard method 601.1 ve 602.1 uyarınca uygulanmış, darbe hassasiyeti testinde 30 mg numune üzerine 25 cm'den 2 kg'lık ağırlık bırakılmıştır. Sürtünme hassasiyetinde ise 1,5 kg sarkaç (pendulum) ağırlığı 80° sallanma-yan öteleme açısı (swaying angle) ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar yüzde patlama olasılığı (% P) şeklinde Çizelge 2.32'de paylaşılmıştır. CL-20'ye kıyasla nano CL-20/HMX kokristalinin %52 daha düşük sürtünme hassasiyeti, %36 daha düşük darbe hassasiyeti göstermiştir. Kokristal için elde edilen sonuçlar karışım haldeki CL-20 ve NQ'ya kıyasla da daha düşüktür.

Çizelge 2.32 NQ, CL-20, CL-20/NQ karışımı ve kokristaline ait hassasiyet testleri sonuçları (Gao vd. 2017)

Örnek	Darbe Hassasiyeti, P/%	Sürtünme Hassasiyeti, P/%
NQ	0	0
CL-20	100	100
CL-20/NQ karışımı	76	80
CL-20/NQ kokristali	36	52

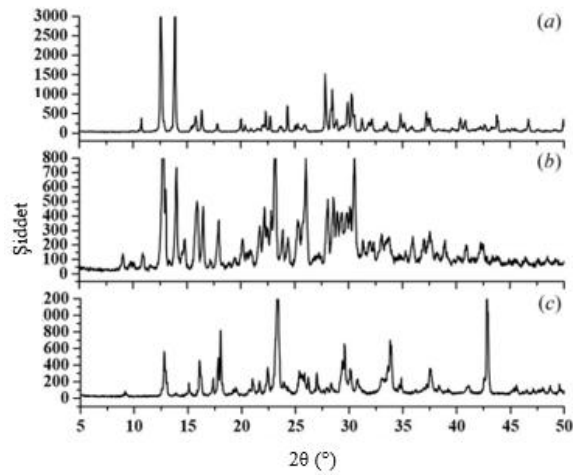
Zhang ve arkadaşları (2018a) gerçekleştirdikleri çalışmada HNIW/TNT kokristallerini literatürdeki tekniklerle elde edip bu kristallerin izotermal olamayan bozunma davranışlarını incelemişlerdir.

Zhang ve arkadaşlarının (2018b) yapmış olduğu diğer bir çalışmada yavaş buharlaştırma yöntemi ile çözücü olarak 2-propanol kullanılarak 'HNIW/HMX kokristalleri elde edilmiştir. Elde edilen kristallerin DSC termogramları ve XRD desenleri Şekil 2.48'de verilmiştir. Yapılan çalışmada ayrıca HNIW/HMX kokristalleri için standart oluşum entalpisi, termodinamik parametreler, spesifik ısı kapasitesi termodinamik fonksiyonlar belirlenmiştir.



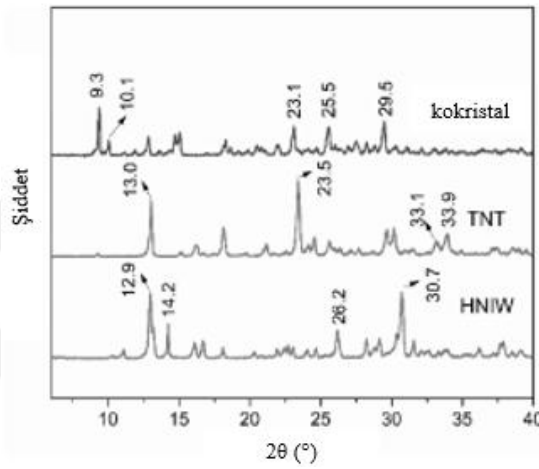
Şekil 2.48 HNIW/HMX kokristalleri için XRD desenleri (sol) ve DSC termogramları (sağ) (Zhang vd. 2019)

Liu ve arkadaşlarının (2018) yapmış olduğu çalışmada çözücü ilaveli öğütme ile yüksek yoğunluklu HNIW/TNT kokristalleri elde edilmiştir. Bu yöntemde 4,38 g HNIW, 2,27 g TNT öğütme haznesine alınarak 33,3 mL etanol ilave edilmiş ve 0,2 mm çapındaki zirkonyum öğütme topları kullanılarak 2 saat süre ile 3000 rpm’de muamele edilmiştir. Elde edilen kristallerin XRD desenleri Şekil 2.49’da verilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde literatürde elde edilen kokristallere kıyasla özgün pikler gözlenmiş (15,97, 26,04, 28,09 ve 30,57) olduğu için bu kokristaller yeni HNIW/TNT kokristalleri olarak lanse edilmiştir. Literatürde daha önce verilen HNIW/TNT kokristallerinin yoğunluğu $1,846 \text{ g cm}^{-3}$ olarak verilmişken bu çalışmada $1,934 \text{ g cm}^{-3}$ yoğunluğa sahip kokristaller elde edilmiştir.



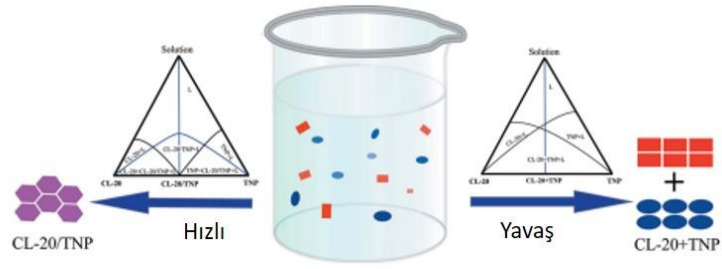
Şekil 2.49 (a) HNIW, (b) yeni HNIW/TNT kokristalleri, (c) TNT için XRD desenleri (Liu vd. 2018)

Jia ve arkadaşları (2019a) çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi ile HNIW/TNT kokristalleri elde edilmiştir. Yapılan çalışmada 2,190 g HNIW ve 1,135 g TNT 10 mL asetonitril içerisinde çözülmüştür. Çözelti sıcaklığı 50°C sıcaklığa yükseltilerek sabit hızda üzerine 30 mL saf su ilave edilmiştir. İlave tamamlandıktan sonra 30 dakika boyunca karıştırılmaya devam edilmiş ardından elde edilen kristaller filtre edilip kurutulmuştur. Elde edilen kokristallerin XRD desenleri Şekil 2.50’de paylaşılmıştır. Yapılan çalışmada kokristallerin standart oluşum entalpisi, spesifik ısı kapasitesi gibi özellikleri de ölçülmüş ve hesaplanmıştır.



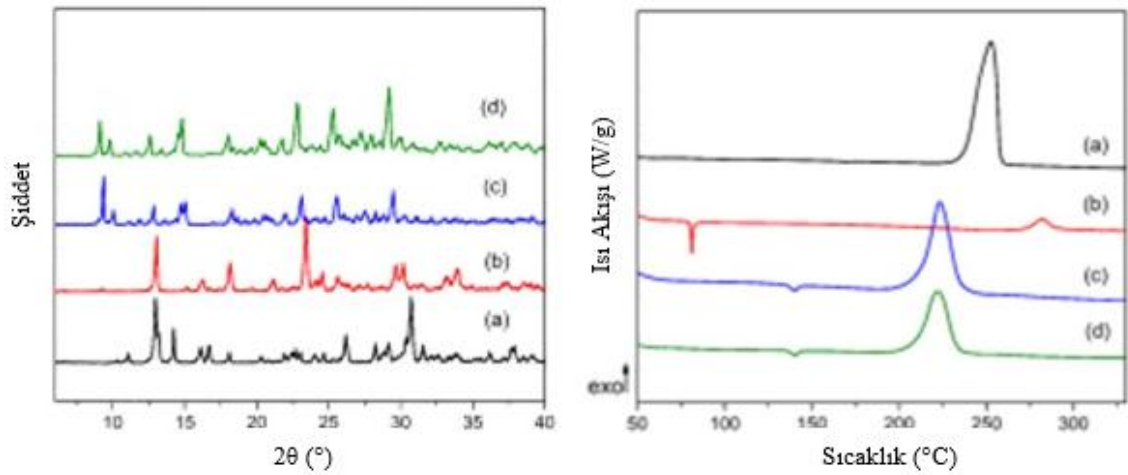
Şekil 2.50 HNIW, TNT ve HNIW/TNT kokristallerine ait XRD desenleri (Jia vd. 2019)

Sun ve arkadaşlarının (2019) yapmış olduğu çalışmada CL-20/TNP (trinitrofenol) kokristalleri ilk kez elde edilmiştir. Kokristalizasyon işlemi için çözücü buharlaştırma yöntemi kullanılmış, hızlı ve yavaş buharlaştırma işlemlerinin elde edilen kristaller üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yavaş buharlaştırma ile gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarında 0,438 g CL-20 ve 0,229 g TNP 3 mL çözücü içerisinde (ayrı ayrı etil asetat, aseton veya asetonitril) çözülerek oda sıcaklığında buharlaştırmaya bırakılmıştır. Hızlı buharlaştırma ile gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarında ise aynı miktarda CL-20 ve TNP 3 mL etil asetat içerisinde çözülerek rotary evaporatörde 40°C sıcaklıkta vakum altında buharlaştırma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğine yavaş buharlaştırma işleminden elde edilen kristallerin CL-20 ve TNP karşımı olduğu, hızlı buharlaştırma işleminden elde edilen kristallerin ise kokristal yapısında olduğu değerlendirilmiştir. Bu durum üçlü faz diyagramları üzerinden açıklanmaya çalışılmıştır ve şematik olarak Şekil 2.51’de verilmiştir.

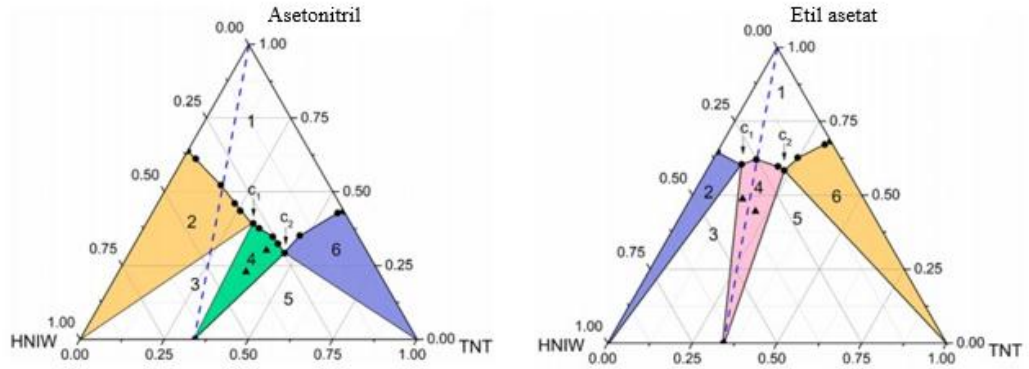


Şekil 2.51 Yavaş ve hızlı buharlaştırma yönteminde belirlenmiş faz diyagramları (Sun vd. 2019)

Jia ve arkadaşlarının (2019b) yılında yapmış oldukları çalışmada ise HNIW/TNT kokristallerinin çözücü buharlaştırma ve çözücü/ani-çözücü kristalizasyon yöntemleri ile kokristalizasyonu gerçekleştirilmiş, farklı yöntemlerle elde edilen kokristallerin kristal yapıları XRD ile, termal özellikleri ise DSC ile karşılaştırılmıştır (Şekil 2.52). XRD desenleri birbirlerine çok yakındır ancak küçük farklılıklar gözlenmiştir. DSC termogramlarında ise benzer karakterler gözlenmiştir. Yapılan çalışmada ayrıca HNIW/TNT kokristallerinin asetonitril ve etil asetat sistemlerinde 25°C ve 35°C sıcaklıklardaki üçlü faz diyagramları çıkartılmıştır. 25°C’de elde edilen faz diyagramları Şekil 2.53’de paylaşılmıştır. Diyagram üzerinde gösterilen siyah üçgenler kokristal oluşumunun başladığı nokta olarak belirtilmiştir.



Şekil 2.52 (a) HNIW, (b) TNT, (c) HNIW/TNT kokristali-buharlaştırma ile, (d) HNIW/TNT kokristali-anti çözücü. XRD desenleri (sol), DSC termogramları (sağ) (Jia vd. 2019)

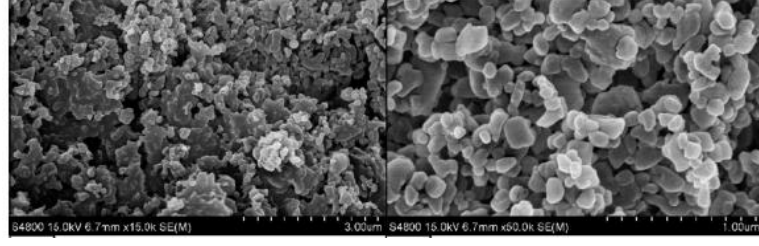


Şekil 2.53 HNI/TNT kokristalleri için asetonitril (sol) ve etil asetat (sağ) için faz diyagramları (Jia vd. 2019)

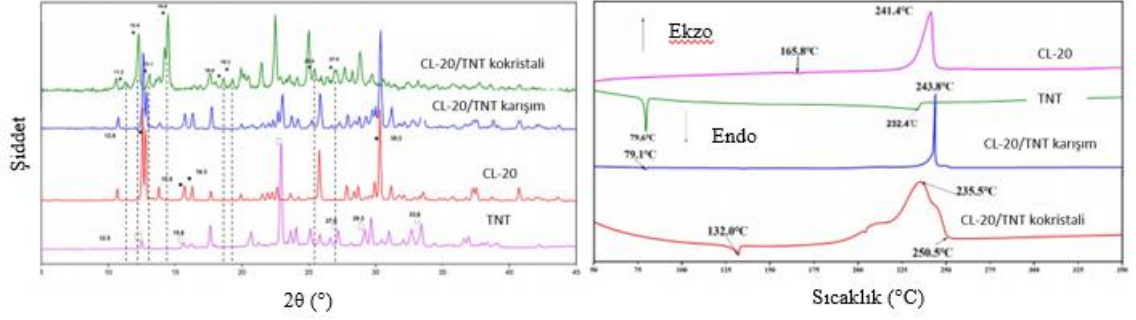
Hang ve arkadaşları (2019) CL-20/TNT/HMX üçlü kokristali için moleküler dinamik simülasyonlar ile farklı molar oranlardaki üçlü kokristaller için teorik olarak yapı, kararlılık, enerjik performans, hassasiyet ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir.

Herrmannsdöfer ve arkadaşları (2019) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada polimer bağlı patlayıcılarda (PBX) kullanılabilir nitelikte HNIW/HMX kokristalleri elde edilmeye çalışılmıştır. Çalışma içerisinde PBX formülasyonlarında kullanılabilir nitelikte olan HNIW/HMX kokristallerinin formülasyon viskozite değerini olumsuz etkilememesi için kompakt bir morfolojide olması gerektiği ve ortalama parçacık boyut dağılımının 200 µm bandında olması gerektiği iletilmiştir. Çalışma içerisinde tohum kristalleri eldesi, anti-çözücü ilavesi ile kristalizasyon, soğutma ile kristalizasyon ve reaksiyon kristalizasyon teknikleri uygulanarak HNIW/HMX kokristalleri elde edilmiştir.

Hu ve arkadaşları (2020) CL-20 ve TNT kullanarak sıvı destekli öğütme yöntemi ile nano ölçekli HNIW/TNT kokristalleri elde etmişlerdir. Kokristalizasyon için 8,76 g CL-20 ve 4,54 g TNT öğütme haznesine alınarak üzerine %50 etanol/su karışımı ilave edildikten sonra 0,38 mm çapındaki zirkonyum toplar ile 1500 rpm değerinde 360 saat süre ile muamele edilmiştir. Elde edilen kokristallerin ortalama parçacık boyut dağılımı 115,9 nm olarak belirlenmiştir. Kokristallere ait SEM görüntüleri Şekil 2.54'te, XRD desenleri ve DSC termogramları Şekil 2.55'te paylaşılmıştır.



Şekil 2.54 Nano CL-20/TNT kokristallerinin SEM görüntüleri (Hu vd. 2020)



Şekil 2.55 Nano CL-20/TNT kokristalleri için XRD desenleri (sol), DSC termogramları (sağ) (Hu vd. 2020)

Jia ve arkadaşları (2021) yapmış oldukları çalışmada HNIW/TNT kokristallerinin farklı sıcaklıklarda dokuz farklı çözücü içerisinde çözünürlükleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre çözünürlükler asetronitril > butanon > etil asetat > m-ksilen > toluen > 1,2-dikloroetan > kloroform > metanol > etanol şeklindedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmalarda kullanılan enerjik malzemelerden patlayıcı sınıfında bulunan HMX, TNT ve HNS, oksitleyici sınıfında bulunan ADN, GUDN, AP ve AN Roketsan A.Ş.'den sağlanmıştır. Kullanılan HMX Grade B, Class 2 olarak tanımlanan tiptedir. TNT ise ince tabaka halinde Tip 1 olarak geçen TNT kristalize edilerek kullanılmıştır. HNIW ise HBIW, TADBIW, TAIW rotası izlenerek sentezlenmiştir. Sentez detayları Bölüm 4 içerisinde, kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1'de paylaşılmıştır.

Kokristalizasyon çalışmalarında kullanılan çözücülerin tipi, saflık değeri ve üretici firma bilgileri Çizelge 3.2 içerisinde paylaşılmıştır.

Çizelge 3.1 HNIW sentezinde kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Üretici	Saflık Değeri
Asetik anhidrit	Merck	ACS saflıkta, $\geq$ %98,0
Asetik asit	Merck	Glasial, ACS saflıkta, $\geq$ %99,7
Asetonitril	Merck	HPLC saflıkta, $\geq$ %99,9
Bromobenzen	Merck	$\geq$ %99,5
Formik asit	Merck	ACS saflıkta, %98-100
Etil asetat	Merck	ACS saflıkta, $\geq$ %99,5
Glioksal	Merck	%40 sulu çözelti
Hidrojen	Linde	%99,99
Nitrik asit	Merck	Dumanlı, %100
Paladyum (II) asetat	Sigma-Aldrich	ACS saflıkta, %98,0
Pd/C	abcr	%10 Pd yüklenmiş
Sülfirik asit	Merck	98,0

Çizelge 3.2 Çalışmalarda kullanılan çözücüler ve özellikleri

Çözücü	Üretici	Saflık Değeri
2-propanol	Merck	Supelco, $\geq 99,5$
Aseton	Merck	ACS saflıkta, $\geq 99,5$
Asetonitril	Merck	HPLC gradyan saflıkta, $\geq 99,9$
Asetonitril	Merck	HPLC saflıkta, $\geq 99,9$
Benzen	Merck	ACS saflıkta, ≥ 90
DMF	Merck	ACS saflıkta, $\geq 99,8$
DMSO	Merck	ACS saflıkta, $\geq 99,9$
Etanol	Merck	ACS saflıkta, absolute
Etıl asetat	Merck	ACS saflıkta, $\geq 99,5$
gama-Butirolakton	Sigma-Aldrich	Reagent Plus, $\geq 99,9$
Metanol	Merck	ACS reagent
n-Hekzan	Merck	EMSURE, $\geq 99,0$
n-Metil pirolidon	Merck	ACS saflıkta, $\geq 99,0$
THF	Merck	HPLC saflıkta, $\geq 99,9$ inhibitörsüz

3.2 Yöntem

3.2.1 Kokristalizasyon yöntemleri

Kokristalizasyon çalışmaları sırasında hızlı çözücü buharlaştırma ile kristalizasyon, yavaş çözücü buharlaştırma ile kristalizasyon, karıştırarak buharlaştırma ile kristalizasyon çözücü/anti-çözücü kristalizasyonu, ters çözücü/anti-çözücü kristalizasyonu, sprey destekli ters çözücü/anti-çözücü kristalizasyonu, sıcak zemine püskürtme ile kristalizasyon, soğutma ile kristalizasyon, çözücü ortamında az çözünür bileşiklerin dönüşümü ile kristalizasyon, ultrasonik destekli kristalizasyon yöntemleri kullanılmıştır.

Dozlama ile anti-çözücü ilavesi ya da çözelti ilavesinde Methrom Dosimat 775 kullanılmıştır. Anti-çözücü ilavesi ile gerçekleştirilen çalışmaların bir bölümü HWS 100 mL ve HWS 1 L hacimli ceketli reaktör içerisinde Huber Unistat 405 sirkülatörü ile ısıtma-soğutma yapılmıştır. Karıştırma mekanik olarak Heidolp ZRZ 2021 ile kanatlı karıştırıcı bıçak (paddle agitator) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ultrasonik destekli kristalizasyon çalışmalarında Bandelin Sonorex 35kHz ultasonik banyo kullanılmıştır.

Çözücü ortamında az çözünür bileşiklerin dönüşümü ile gerçekleştirilen kokristalizasyon çalışmalarında küçük ölçekli çalışmalar Heidolp MR Hie-End manyetik ısıtıcı/karıştırıcı ile Schott şişeler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ölçeği daha büyük olan çalışmalar Mettler Toledo RC1 reaksiyon kalorimetre reaktörü içerisinde Huber Unistat 815 sirkülatör ile birlikte kullanılmıştır.

Kristalizasyon çalışmalarından elde edilen ürünler Binder VDL 115 vakum etüvünde 50°C sıcaklıkta kurutulmuştur.

3.2.2 Karakterizasyon yöntemleri

XRD analizi ile karakterizasyon çalışmalarının bir bölümü Tübitak-MAM Kimya Enstitüsü'nde Rigaku Miniflex 600 masaüstü XRD cihazında Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1,54$ Å), 30kV, 15mA 5-50°, 1°/dakika şartlarında gerçekleştirilmiştir. XRD analizlerinin bir bölümü Roketsan bünyesinde demo cihaz olarak kurulmuş olan PANalytical Aeris Resarch Edition masaüstü XRD cihazında ve Rigaku Miniflex 600 masaüstü XRD cihazında Cu X-ışını tüpü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde numunelerin miktarına göre standart numune tutucular ya da düşük miktardaki numuneler için “zero background” numune tutucuları kullanılmıştır. Elde edilen desenlerin faz analizleri “PDF2”, “PDF4+” ve “PDF-4/Organics” veri tabanları kullanılarak Rigaku Smartlab Studio II ve HighScore Plus yazılımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD desenlerinin karşılaştırmalarında Match! 3 yazılımı kullanılarak grafikler oluşturulmuştur.

Termal karakterizasyon çalışmaları kapsamında DSC analizleri TA Instruments Q200 cihazında oda sıcaklığından başlayarak 5°C/dakika ısıtma hızı ile helyum atmosferi altında 25 mL/dakika gaz akış hızında STANAG 4515 “Explosives. Thermal Analysis Using Differential Thermal Analysis (DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC),

Heat Flow Calorimetry (HFC) and Thermogravimetric Analysis (TGA)” NATO standardı referans alınarak gerçekleştirilmiştir. TGA testleri TA Instruments Q500 cihazında oda sıcaklığından başlayarak 5°C/dakika ısıtma hızı ile azot atmosferi altında 90 mL/dakika gaz akış hızında STANAG 4515 dokümanı referansı alınarak gerçekleştirilmiştir.

HFC analizleri TA Instruments TAM III cihazında STANAG 4515 dokümanı referans alınarak 85°C sıcaklıkta 168 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalar kapsamında gerçekleştirilen HPLC analizleri, Agilent Technologies HPLC cihazında 25 cm x 4.66 mm ebatlarında, 5µm dolgu malzemesine sahip Zorbax Eclipse C-18 kolon kullanılarak ilgili malzemeye göre metanol:su, asetronitril:su, THF:su mobil fazları kullanılmıştır.

NMR analizleri Q.One AS-400, 400 MHz cihazında kloroform-d, dimetilsülfoksit-d₆, su-d₂ çözücüleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çevrim içi FTIR analizleri Mettler Toledo ReactIR 45m cihazı ile AgX Fiberconduit DiComp prob kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlgili ekipmanın probu doğrudan reaksiyon ortamına daldırılarak belirlenen periyotlarda sürekli olarak FTIR verisinin toplanmasına olanak tanımaktadır.

Çevrimdışı FTIR analizleri Bruker Tensor 27 cihazında “pike diamond” ATR prob kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

FBRM (focused beam reflectance measurement) analizleri Mettler Toledo Particle Track G600Ex ekipmanı ile gerçekleştirilmiştir. İlgili ekipmanın probu kristalizasyon ortamına doğrudan daldırılarak sürekli olarak “chord length” ölçümü alınması ile ortalama parçacık boyutu, belirlenmiş aralıklardaki parçacık boyutuna sahip taneciklerin sayısı gibi verilerin alınmasına olanak tanımaktadır.

Parçacık boyutu dağılım analizleri Malvern MasterSizer 2000 cihazında mikro hücre kullanılarak sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırma yapılarak ölçüm alınmıştır.

PVM (particle view measurement) görüntüleri Mettler Toledo PVM V19 cihazı ile alınmıştır. İlgili ekipman kristalizasyon ortamına doğrudan daldırılarak anlık olarak kristallerin görüntülerinin alınmasına olanak tanımaktadır.

SEM görüntüleri Thermofisher Phemom XL G2 kullanılarak elde edilmiştir. Görüntüler elde edilirken malzemelerin enerjik yapısı ve yüklenmeye yatkın olmaları sebebi ile düşük vakum ve düşük voltaj kombinasyonları kullanılmıştır. Numunelerin iletkenliği bulunmadığı için tüm numuneler*analize altın kaplama gerçekleştirilerek hazırlanmıştır.

Yoğunluk ölçümleri Anton Paar helyum piknometresi cihazında gerçek yoğunluk değeri yönünden ölçülmüştür. Her bir analiz 5 kere tekrarlanmış ve ortalaması alınmıştır. Ölçümler alınırken Hedef basınç değeri 18 psi, ölçüm sıcaklığı 20°C'dir.

Vakum termal kararlılık testleri STANAG 4556, "Explosives, Vacuum Stability Tests" NATO dokümanı referans alınarak transduser yöntemiyle 100°C sıcaklıkta 48 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

Darbe hassasiyeti testleri STANAG 4489 "Explosives. Impact Sensitivity Tests" NATO dokümanı referans alınarak OZM BFA cihazında "BAM Hammerfall" yöntemi ile "Bruceton" metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sürtünme hassasiyeti testleri STANAG 4487 "Explosives. Friction Sensitivity Tests" NATO dokümanı referans alınarak OZM FSA cihazında "BAM" yöntemi ile "Bruceton" metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

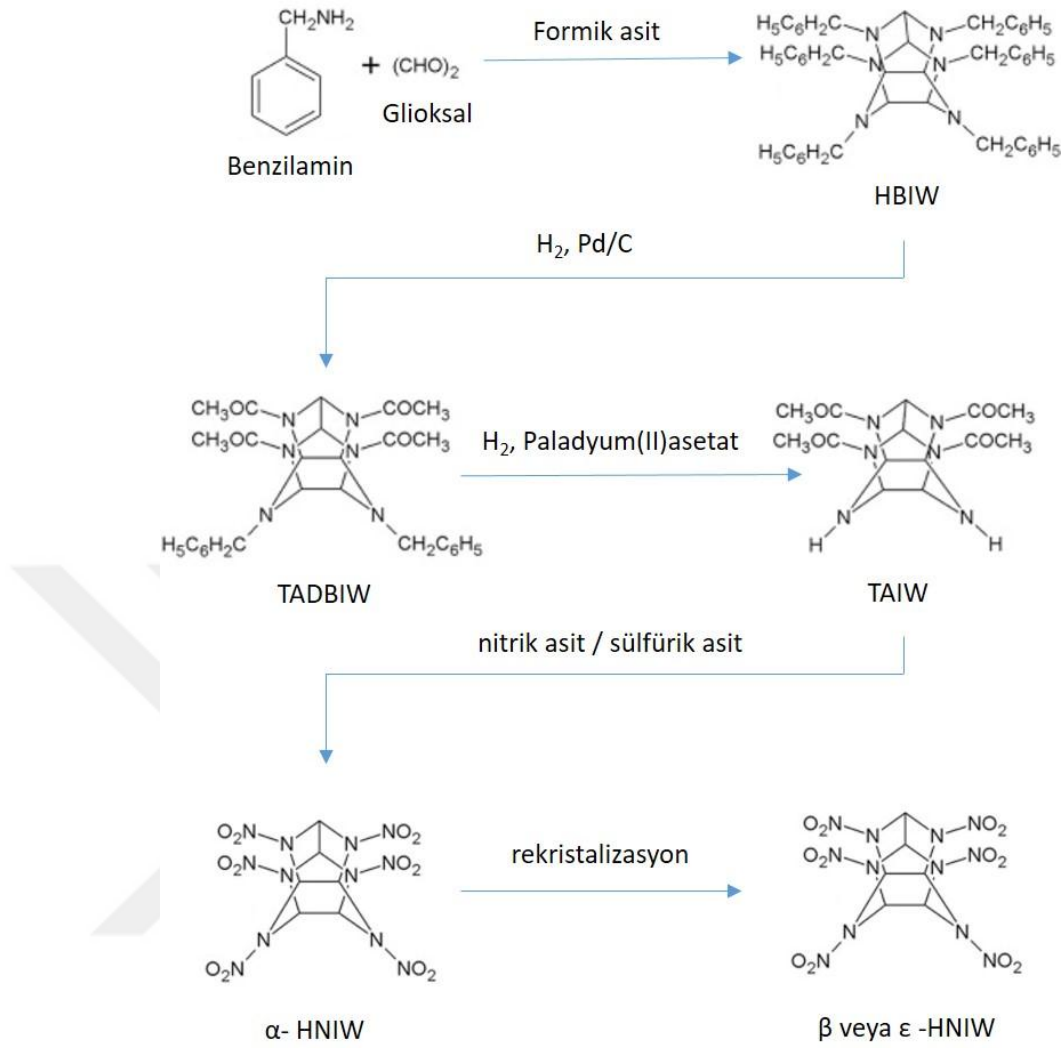
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR



UYARI: Bu bölüm içerisinde verilen çalışmalarda kullanılan malzemeler patlayıcı ve oksitleyici sınıftaki enerjik malzemelerdir. Enerjik malzemeler darbe, sürtünme ve elektrostatik yüklere karşı hassas malzemelerdir. Belirtilen etkilere maruz kalmaları durumunda ateşlenme, patlama, yanma gibi reaksiyonlar gösterebilmektedir. Çalışmalarda kullanılan patlayıcıların bazıları, patlama gerçekleşmesi durumunda düşük miktarlarda bile yaralanmalara, uzuv kopmalarına sebep olabilmektedir. Bu tez çalışmaları kapsamında bu yönden herhangi bir problem ile karşılaşılma olmamasına rağmen ilgili malzemelerle çalışılırken dikkatli olunmalıdır. Benzer çalışmaları gerçekleştiren veya gerçekleştirmeyi planlayan kişiler enerjik malzemeleri ile çalışmak için ilgili eğitimleri almış olmalı, çalışılan ekipmanlar, çalışma ortamı enerjik malzemelere göre seçilmeli ve kişisel koruyucu donanımlar mutlaka kullanılmalıdır.

4.1 HNIW Sentezinin Gerçekleştirilmesi

Çalışmalarda kullanılan HNIW patlayıcısının sentezi Şekil 4.1’de verilmiş olan sentez rotası üzerinden küçük ölçekli olarak gerçekleştirilmiştir. Sentez basamakları için izlenen adımlar ve kullanılan kimyasallarla ilgili bilgi verilmiş olup sentez parametreleri için detay bilgi gizlilik nedeni ile paylaşılmamıştır. HNIW sentezi için birçok farklı sentez rotası bulunuyor olmasına karşın (Viswanath vd. 2016) son ürünün yüksek saflıkta verimle elde edilebilmesi için HBIW, TADBIW, TAIW, HNIW rotası tercih edilmiştir.



Şekil 4.1 HNIW sentez rotası

HBIW sentezi için benzilamin, glioksal formik asit katalizörlüğünde asetonitril içerisinde reaksiyona sokularak kafes yapısı elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen katı haldeki HBIW yıkama işlemleri ile saflaştırılmıştır.

TADBIW sentezi için asetilleme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için HBIW, bromobenzen, asetik anhidrit ile birlikte %10 Pd/C katalizörlüğünde basınçlı katalitik hidrojenasyon reaksiyonuna alınmıştır. Bu reaksiyonda HBIW yapısı üzerinde bulunan dört benzil grubu asetil gruplarıyla değiştirilmiştir.

TAIW eldesi için TADBIW, asetik asit içerisinde paladyum (II) asetat katalizörü varlığında basınçlı katalitik hidrojenasyon reaksiyonuna alınmıştır. Bu reaksiyon

debenzilasyon reaksiyonu olarak anılmakta olup TADBIW yapısında bulunan iki benzil grubu uzlaştırılmıştır.

HNIW ise TAIW'ın nitrolanması ile elde edilmiştir. Nitrolama reaksiyonu için belirli oranda dumanlı nitrik asit ve sülfürik asit belirli bir hızda karıştırılarak asit karışımı hazırlanmıştır. Asit karışımı üzerine belirli bir hızda TAIW beslenmiş ardından sıcaklık yükseltilerek reaksiyon devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen süspansiyon nötrale edilmiş ve yıkama-safılaştırma adımlarına alınmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen HNIW alfa formundadır ve alfa formu en kararsız yapı olduğu için kristalizasyonla diğer daha kararlı polimorflarına çevrilmelidir. Bunun için çözücü/anti-çözücü kristalizasyonu kullanılarak alfa formunda elde edilen HNIW, beta formuna dönüştürülmüştür.

4.2 Kokristalizasyon çalışmaları

Kokristalizasyon çalışmaları CC- ön eki ve sonrasında numara ile kodlanmıştır. Numaralandırmalar çalışmaların gerçekleştirildiği sıraya göre verilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar için özet Çizelge 4.1'de paylaşılmış, çalışma detayları bu bölümün devamında verilmiştir.

Çizelge 4.1 Gerçekleştirilen kokristalizasyon çalışmaları için özet

Deney Kodu	Girdi Bileşeni 1	Girdi Bileşeni 2	Kristalizasyon Yöntemi
CC-102	HMX	TNT	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-103	HMX	HNS	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-105	HNIW	TNT	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-106	HNIW	TNT	Çözücü/Anti-Çözücü

Çizelge 4.1 Gerçekleştirilen kokristalizasyon çalışmaları için özet (devam)

CC-107	HMX	HNS	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-108	HMX	GUDN	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-109	HMX	ADN	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-110	HMX	ADN	Yavaş Buharlaştırma
CC-111	ADN	GUDN	Soğutma ile kristalizasyon
CC-112	HMX	ADN	Buharlaştırma
CC-115	HMX	TNT	Karıştırarak Buharlaştırma
CC-119	HMX	TNT	Karıştırarak Buharlaştırma
CC-121	HMX	ADN	Karıştırarak Buharlaştırma
CC-122	HMX	TNT	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-123	HMX	TNT	Sprey destekli ters çözücü/anti çözücü
CC-124	HMX	TNT	Sprey destekli ters çözücü/anti çözücü
CC-201	HMX	AP	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-202	AP	AN	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-203	HMX	GUDN	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-204	HMX	AP	Yavaş Buharlaştırma
CC-208	HMX	TNT	Ani Buharlaştırma
CC-209	HMX	TNT	Ani Buharlaştırma
CC-212	HMX	TNT	Ters Çözücü/Anti Çözücü
CC-213	HMX	HNS	Çözücü/Anti-Çözücü

Çizelge 4.1 Gerçekleştirilen kokristalizasyon çalışmaları için özet (devam)

CC-214	HMX	HNS	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-216	ADN	GUDN	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-217	HMX	GUDN	Buharlaştırma
CC-218-OA	HMX	AP	Buharlaştırma
CC-218-LS	HMX	AP	Buharlaştırma
CC-218-SP	HMX	AP	Buharlaştırma
CC-223	HNIW	HMX	Karıştırarak buharlaştırma
CC-227	HNIW	HMX	Çözelti ortamında kristalizasyon
CC-228	HNIW	HMX	Çözelti ortamında kristalizasyon
CC-229	HNIW	TNT	Çözelti ortamında kristalizasyon
CC-234	HNIW	HMX	Ultrasonik destekli çözelti ortamında kristalizasyon
CC-236	HNIW	HMX	Çözelti ortamında kristalizasyon
CC-236-OS	HNIW	HMX	Çözelti ortamında kristalizasyon
CC-236-USM	HNIW	HMX	Çözelti ortamında kristalizasyon
CC-237	HNIW	HMX	Ultrasonik destekli çözelti ortamında kristalizasyon
CC-239	HNIW	HMX	Ultrasonik destekli çözelti ortamında kristalizasyon
CC-240	HNIW	TNT	Ultrasonik destekli çözelti ortamında kristalizasyon
CC-241	HNIW	TNT	Ultrasonik destekli çözelti ortamında kristalizasyon

Çizelge 4.1 Gerçekleştirilen kokristalizasyon çalışmaları için özet (devam)

CC-244	HNIW / HMX / TNT		Ultrasonik destekli çözelti ortamında kristalizasyon
CC-245	HNIW	HMX	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-246	HNIW	TNT	Çözücü/Anti-Çözücü
CC-248	HNIW	TNT	Ultrasonik destekli çözelti ortamında kristalizasyon
CC-252	HNIW	HMX	Çözelti ortamında kristalizasyon
CC-253	HNIW	TNT	Çözelti ortamında kristalizasyon

CC-102 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 0,600 g HMX ve 0,110 g TNT 20 mL DMSO içerisinde çözölmüş ardından 0,45 µm filtreden süzölerek beher içerisine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ile 300 rpm hızda karıştırma yapılırken üzerine 30 mL saf su dozimat ile 0,5 mL/dakika hızla ilave edilmiştir. İlave tamamlandıktan sonra 20 dakika süreyle karıştırmaya devam edilmiş ardından nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş ardından su ile yıkanarak vakumlu etöv içerisinde kurutulmuştur. Çalışmaların gerçekleştirildiği düzeneğin görseli Şekil 4.2’de paylaşılmıştır.



Şekil 4.2 Çözücü/anti-çözücü kristalizasyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

CC-103 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 0,592 g HMX ve 0,450 g HNS 50 mL DMF içerisinde çözülmüş ardından 0,45 µm filtreden süzülerek beher içerisine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ile 200 rpm hızda karıştırma yapılırken üzerine 50 mL saf su dozimat ile 0,5 mL/dakika hızla ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş ardından su ile yıkama yapılarak vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

CC-105 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 0,273 g HNIW ve 0,114 g TNT 2,5 mL asetonitril içerisinde çözülmüş ardından 0,45 µm filtreden süzülerek beher içerisine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ile 200 rpm hızda karıştırma yapılırken üzerine 7,5 mL saf su dozimat ile 0,25 mL/dakika hızla ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

CC-106 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 0,273 g HNIW ve 0,114 g TNT 2,5 mL etil asetat içerisinde çözülmüş ardından 0,45 µm filtreden süzülerek beher içerisine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ile 200 rpm hızda karıştırma yapılırken üzerine ilk 7,5 mL saf su dozimat ile 0,25 mL/dakika hızla ardından 22,5 mL saf su 5 mL/dakika ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

CC-107 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 0,300 g HMX ve 0,225 g HNS 50 mL gama-butirolakton içerisinde çözülmüş ardından 0,45 µm filtreden süzülerek beher içerisine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ile 300 rpm hızda karıştırma yapılırken 100 mL saf su 2 mL/dakika hızla ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş su ile yıkanarak vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

CC-108 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 1,184 g HMX ve 0,418 g GUDN 25 mL gama-butirolakton içerisinde çözülmüş ardından 0,45 µm filtreden süzülerek beher içerisine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ile

300 rpm hızda karıştırma yapılırken üzerine 100 mL saf su 2 mL/dakika ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş su ile yıkanarak vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

CC-109 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 1,184 g HMX ve 0,496 g ADN 100 mL aseton içerisinde çözülmüş ardından 0,45 µm filtreden süzülerek beher içerisine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ile 300 rpm hızda karıştırma yapılırken üzerine 300 mL n-hekzan 5 mL/dakika hızla ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş su ile yıkanarak vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

CC-110 kodlu çalışmada yavaş buharlaştırma ile kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 1,184 g HMX ve 0,496 g ADN 60 mL aseton içerisinde çözülmüş ardından 0,45 µm filtreden süzülerek Schott şişe içerisine alınmıştır. Şişe ağzı gevşek bırakılarak 23°C sıcaklıkta buharlaşmaya bırakılmıştır.

CC-111 kodlu çalışmada soğutma ile kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 0,744 g ADN ve 0,627 g GUDN 20 mL gama-butirolakton içerisine alınarak yağ banyosu içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde 80°C sıcaklığa kadar ısıtılmış ardından karıştırma işlemine devam edilirken soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına ulaşıldığında karışım buz banyosu içerisine alınmıştır. Elde edilen süspansiyon nuçe erlenden filtre edilmiştir.

CC-112 kodlu çalışmada yavaş buharlaştırma ile kristalizasyon çalışması gerçekleştirilerek 1,184 g HMX ve 0,496 g ADN 85 mL asetonitril içerisinde çözülmüş ardından 0,45 µm filtreden süzülerek oda sıcaklığında 23°C sıcaklıkta buharlaşmaya bırakılmıştır.

CC-115 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 1,184 g HMX ve 0,454 g TNT 100 mL asetonitril içerisinde çözülmüş ardından 0,45 µm filtreden süzülerek beher içerisine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ile 300 rpm hızda

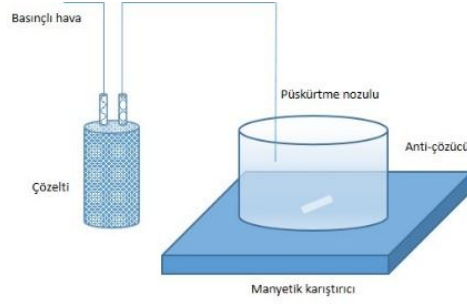
karıştırma yapılırken üzerine 300 mL saf su 1 mL/dakika ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş su ile yıkanarak vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

CC-119 kodlu çalışmada karıştırarak buharlaştırma kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 1,184 g HMX ve 0,454 g TNT 100 mL asetonitril içerisinde çözülerek birkaç gün 21°C sıcaklıkta açık ağızlı kapta manyetik karıştırıcı ile karıştırma yapılarak buharlaşmaya bırakılmıştır.

CC-121 kodlu çalışmada karıştırarak buharlaştırma kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 1,184 g HMX ve 0,496 g ADN 60 mL aseton içerisinde çözülerek 21°C sıcaklıkta birkaç gün boyunca açık ağızlı kapta manyetik karıştırıcı ile karıştırma yapılarak buharlaşmaya bırakılmıştır.

CC-122 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılarak 1,184 g HMX ve 0,454 g TNT 100 mL aseton içerisinde çözülmüş ardından 0,45 µm filtreden süzülerek beher içerisine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı ile 300 rpm hızda karıştırma yapılırken üzerine 300 mL n-hekzan 1 mL/dakika hızla ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş su ile yıkanarak vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

CC-123 kodlu çalışmada sprey destekli ters çözücü/anti-çözücü yöntemi kullanılarak 1,184 g HMX ve 0,454 g TNT 250 mL DMSO içerisinde çözülerek basınçlı püskürtme haznesi içerisine alınmıştır. Sürekli karıştırılmakta olan 500 mL saf su içerisine patlayıcı çözeltisi sabit hızda püskürtülmüştür. Oluşan süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş ardından vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur. Çalışmaların gerçekleştirildiği düzeneğe ait şematik gösterim Şekil 4.3'te paylaşılmıştır.



Şekil 4.3 Sprey destekli ters çözücü/anti-çözücü kristalizasyon çalışmalarında kullanılan düzenek

CC-124 kodlu çalışmada sprey destekli ters çözücü/anti-çözücü yöntemi kullanılarak 2,368 g HMX ve 1,816 g TNT 300 mL asetonitril içerisinde çözülerek basınçlı püskürtme haznesi içerisine alınmıştır. Sürekli karıştırılmakta olan 500 mL saf su içerisine patlayıcı çözeltisi sabit hızda püskürtülmüştür. Oluşan süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş ardından vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

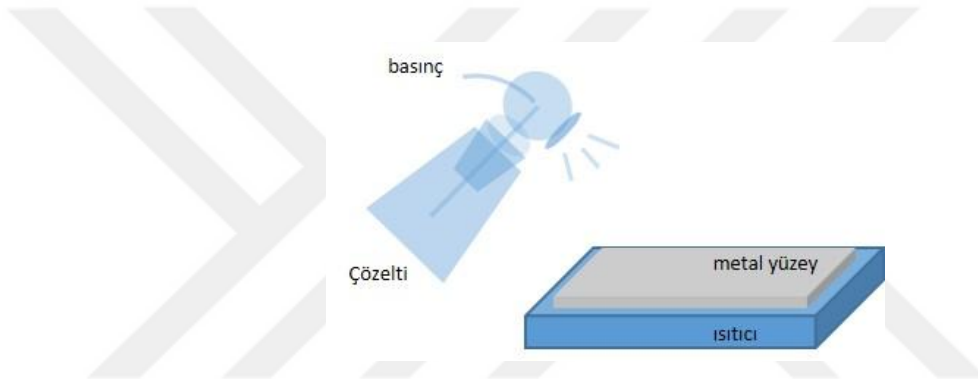
CC-201 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü yöntemi kullanılarak 1,0 g HMX ve 1,0 g AP 100 mL aseton içerisinde üzerine 2 mL/dakika hız ile 200 mL hekzan dozimat yardımı ile ilave edilmiştir. Elde edilen süspansiyon nuçe erlenden vakum fitrasyonu ile filtre edilmiş ardından vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur.

CC-202 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü yöntemi kullanılarak 5,00 g AN ve 5,00 g AP 25 mL DMF içerisinde çözüldükten sonra üzerine dozimat ile 2 mL/dakika hızla 150 mL benzen ilave edilmiştir. Elde edilen süspansiyon nuçe erlenden filtre edilerek etüv içerisinde kurutulmuştur.

CC-203 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kristalizasyon yöntemi kullanılarak 1,50 g HMX ve 0,824 g GUDN 25 mL DMSO içerisinde çözülerek elde edilen çözeltinin üzerine dozimat ile 1 mL/dakika hızla saf su ilave edilmiştir. İlave tamamlandıktan sonra 20 dakika kadar karıştırmaya devam edilmiş ardından süspansiyon nuçe erlenden süzülerek su ile yıkanmıştır. Elde edilen katı ürün vakum etüvünde kurutulmuştur.

CC-204 kodlu çalışmada yavaş buharlaştırma ile kokristalizasyon gerçekleştirilmiştir. 2,80 g HMX ve 1,76 g AP 150 mL aseton içerisinde 21°C sıcaklıkta birkaç gün boyunca açık ağızlı kapta buharlaşmaya bırakılmıştır.

CC-208 kodlu çalışmada ani buharlaştırma ile kokristalizasyon gerçekleştirilmiş, bunun için 2,368 g HMX ve 1,816 g TNT 300 mL aseton içerisinde çözülerek cam malzemedan yapılmış püskürtme aparatı içerisine alınarak 60°C sıcaklığa ısıtılmış paslanmaz çelik metal yüzeye parça parça püskürtülmüştür. İşlem tamamlandıktan sonra metal zemin üzerinde biriktirilen katı malzeme kazınarak alınmıştır. Çalışmanın gerçekleştirildiği düzeneğe ait şematik gösterim Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 Ani buharlaştırma ile gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarında kullanılan düzenek

CC-209 kodlu çalışmada ani buharlaştırma ile kokristalizasyon gerçekleştirilmiş, bunun için 2,368 g HMX ve 1,816 g TNT 250 mL asetonitril içerisinde çözülerek cam malzemedan yapılmış püskürtme aparatı içerisine alınarak 60°C sıcaklığa ısıtılmış paslanmaz çelik metal yüzeye parça parça püskürtülmüştür. İşlem tamamlandıktan sonra metal zemin üzerinde biriktirilen katı malzeme kazınarak alınmıştır.

CC-213 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılmıştır. 2,40 g HMX ve 1,30 g HNS 200 mL DMF içerisinde çözülerek 1 L hacimli ceketli reaktör içerisine alınmıştır. 300 rpm değerinde mekanik karıştırma yapılırken çözelti sıcaklığı 50°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Ardından sıcaklık 50°C sabit tutulurken dozimat ile çözeltinin üzerine 450 mL saf su 2 mL/dakika hızla ilave edilmiştir. İlave

tamamlandıktan sonra 20 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiş ardından reaktör çıkışına yerleştirilmiş, nuçe erlen ile vakum yardımıyla sıcak haldeyken süzölmüştür.

CC-214 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kokristalizasyon yöntemi kullanılmıştır. 3,55 g HMX ve 1,35 g HNS 250 mL DMF içerisinde çözümlenerek 1 L hacimli ceketli reaktör içerisine alınmıştır. 300 rpm değeriinde mekanik karıştırma yapılırken çözeltili sıcaklığı 90°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Ardından sıcaklık 90°C sabit tutulurken dozimat ile çözeltilinin üzerine 335 mL saf su 2 mL/dakika hızla ilave edilmiştir. İlave tamamlandıktan sonra 20 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiş ardından reaktör çıkışına yerleştirilmiş nuçe erlen ile vakum yardımıyla sıcak haldeyken süzölmüştür.

CC-216 kodlu çalışmada çözücü/anti-çözücü kristalizasyon yöntemi kullanılarak 1,488 g ADN ve 1,255 g GUDN 100 mL NMP içerisinde çözülmüştür. 300 rpm hızda manyetik karıştırma yapılırken üzerine ilk 80 mL benzen 1 mL/dakika, sonraki 100 mL benzen 3 mL/dakika hızda ilave edilmiştir. Kristallenme gözlenmediği için 5 mL/dakika hızda 720 mL benzen daha ilave edilmiştir. Kristallenme gerçekleşikten sonra filtrasyon ve kurutma işlemleri uygulanmıştır.

CC-217 kodlu çalışmada buharlaştırma ile kristalizasyon yöntemi kullanılmış, 10 mL DMSO içerisinde çözülmüş olan 1,184 g HMX ve 0,836 g GUDN rotary evaporatör içerisinde 80°C sıcaklıkta buharlaştırılmıştır.

CC-218 kodlu çalışmada farklı hızlarda buharlaştırma ile kristalizasyon çalışmaları yürütölmüştür. Bunun için 2,80 g HMX ve 1,110 g AP 74 mL aseton içerisinde çözülmüştür. 25 mL'lik parçalar halinde üç farklı cam vial içerisine alınmıştır. Vialin tam ağzı açık olan CC-218-OA, vialin üzerine septum takılıp üstüne küçük bir delik açılmış olan CC-218-SP ve vial kapak takılıp ağzı gevşek bırakılan örnek ise CC-218-LS olarak kodlanmıştır.

CC-223 kodlu çalışmada buharlaştırma ile kristalizasyon çalışmaları yürütölmüştür. Çalışmada 0,55 g HNIW ve 0,185 g HMX 15,5 mL aseton içerisinde çözülmüştür. 23°C

sıcaklıkla birkaç gün boyunca buharlaştırmaya bırakılmıştır. Buharlaşma tamamlandıktan sonra elde edilen kristaller kap içerisinde kazınarak alınmıştır.

CC-227 kodlu çalışmada az çözünür bileşiklerin çözelti ortamında faz dönüşümü kristalizasyon yöntemi kullanılmıştır. 0,55 g HNIW ve 0,185 g HMX (molar oran 2:1) 6 mL etanol içerisinde dağıtılarak manyetik karıştırıcı üzerinde 25 mL hacimli cam vial içerisinde ağzı kapalı bir şekilde 21°C sıcaklıkta 48 saat süreyle karıştırılmıştır. Süre sonunda süspansiyon 0,22µm membran filtreden süzülerek elde edilen katı ürün vakum etüvünde kurutulmuştur. Çalışmaların gerçekleştirildiği düzeneğin görünümü Şekil 4.5'te verilmiştir.

CC-228 kodlu çalışmada az çözünür bileşiklerin çözelti ortamında faz dönüşümü kristalizasyon yöntemi kullanılmıştır. 0,55 g HNIW ve 0,185 g HMX (molar oran 2:1) 15 mL 2-propanol içerisinde alınarak 100 mL ceketli cam reaktör içerisinde 300 rpm karıştırma hızında mekanik karıştırıcı kullanılarak 48 saat süreyle 40°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Süre sonunda süspansiyon 0,22 µm membran filtreden süzülerek elde edilen katı ürün vakum etüvünde kurutulmuştur.



Şekil 4.5 Çözelti ortamında gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

CC-229 kodlu çalışmada öz çözünür bileşiklerin çözelti ortamında gaz dönüşümü kristalizasyonu yöntemi kullanılmıştır. 0,55 g HNIW ve 0,142g TNT 6 mL etanol

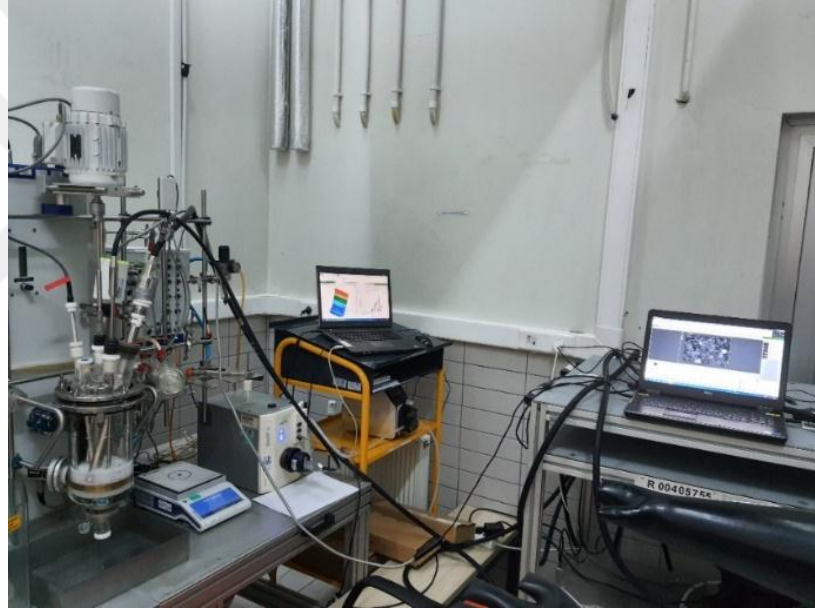
içerisine ilave edilerek 25 mL hacimli cam vial içerisinde 48 saat süreyle 21°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Süre sonunda süspansiyon 0,22 µm membran filtreden süzülerek elde edilen katı ürün vakum etüvünde kurutulmuştur.

CC-234 kodlu çalışmada literatürdeki HNIW/HMX eldesine yönelik çalışmalarda kullanılan kokristalizasyon yöntemlerinden farklı olarak ultrasonik banyo içerisine çözücü ortamında kokristalizasyon gerçekleştirilmiştir. Bunun için 1,10 g, HNIW ve 0,37 g HMX 120 mL 2-propanol Schott şişe içerisine alınmıştır ve ağzı kapalı olarak ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmiştir. Ultrasonik banyolar kendi kendilerine ısı üretme eğiliminde oldukları için sıcaklığın istenilen değerin üzerine çıkmaması için ultrasonik banyo alt vanasından açık su banyosu bağlanmıştır. Yapılan çalışmada sıcaklık 35-40°C aralığında tutulmuştur. İlk 1 saatin sonunda numune oramdan numune çekilmiş, ardından birer saatlik periyotlarla numune çekilmeye devam edilerek XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve 4 saat süreyle işleme devam edilmiştir. Ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarda kullanılan düzeneğe ait görsel Şekil 4.6’da paylaşılmıştır.

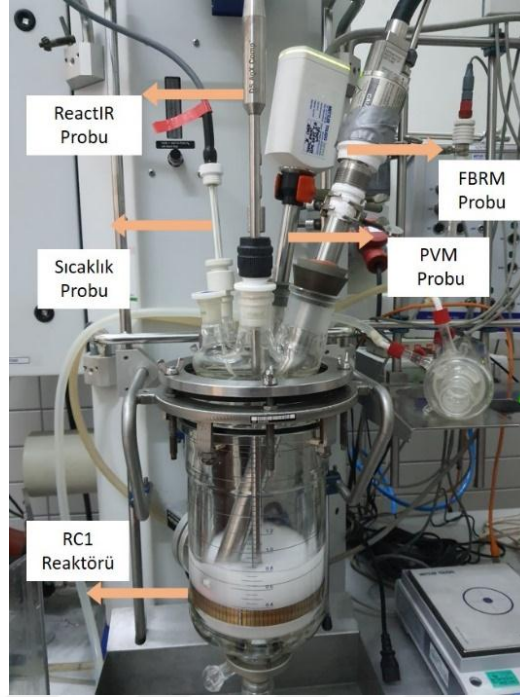


Şekil 4.6 Ultrasonik banyo ile gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmaları için kullanılan deney düzeneği

CC-236 kodlu çalışmada CC-228 kodlu çalışma ölçeği büyütülerek 2 L hacimli reaksiyon kalorimetre cihazında 6,413 g HNIW ve 2,157 g HMX 750 mL 2-propanol kullanılarak tekrarlanmıştır. Sıcaklık aynı şekilde 40°C tutulmuş, belirli periyotlarda yaklaşık 7 mL numune çekilerek filtre edilip XRD analizlerine alınmıştır. Kristalizasyon süresi boyunca kalorimetrik veri toplanmış aynı zamanda kristalizasyon ortamına FBRM, PVM ve ReactIR probları daldırılarak 3 dakikada bir veri toplanmıştır. Toplamda 32 saat devam ettirilen kristalizasyon çalışması sonunda süspansiyon vakum filtrasyonu ile filtre edilmiştir. İlgili çalışmalarda kullanılan reaktör ve probalar ile oluşturulan kristalizasyon sisteminin genel görünümü Şekil 4.7’de, reaktör ve probalar için görünüm ise Şekil 4.8’de paylaşılmıştır.



Şekil 4.7 RC1, FBRM, PVM, ReactIR ile gerçekleştirilen kokristalizasyon çalışmaları deney düzeneği



Şekil 4.8 RC1 reaktörü ve FBRM, PVM, ReactIR probaları görünümü

CC-236-OS kodlu çalışmada CC-236 kodlu gerçekleştirilen çalışmalar sıcaklığın dönüşüm üzerindeki etkisi ve kristal şekilleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için 21°C sıcaklıkta gerçekleştirilerek tekrarlanmıştır. Çalışmada aynı şekilde FBRM, PVM ve ReactIR probaları kullanılmış ve belirli periyotlarla numune çekilerek XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün daha sonra DSC, TGA, parçacık boyut dağılımı, FTIR, darbe hassasiyeti, sürtünme hassasiyeti, yoğunluk, HFC ve vakum termal kararlılık yönünden girdi bileşenleri ve fiziksel karışımları ile kıyaslanarak detaylı karakterizasyon çalışmalarına alınmıştır.

CC-236-USM kodlu çalışmada CC-236 kodlu çalışmada kullanılan miktarlardaki HNIW, TNT ve 2-propanol Shott şişe içerisine alınarak CC-234 kodlu çalışmada olduğu gibi 15 dakika süreyle ultrasonik banyoda muamele edilmiş ardından RC1 reaktörü içerisine alınarak CC-236 kodlu çalışma şartlarında kristalizasyon gerçekleştirilmiştir. Çalışmada diğer çalışmalarda olduğu gibi belirli periyotlarla numune çekilerek XRD analizleri gerçekleştirilmiş, FBRM ve PVM problemlerinden sürekli olarak veri toplanmıştır.

CC-237 kodlu çalışmada CC-234 kodlu çalışma tekrarlanmış çözelti ortamında ultrasonik destekli kokristalizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. CC-234 kodlu çalışmada ilk 1 saat sonunda elde edildiği gözlenen kokristallerin dönüşüm başlangıcının belirlenmesi için çalışma sırasında 15 dakikalık periyotlarla 5 mL'lik numuneler çekilmiş ve filtre edilerek XRD ile karakterize edilmiştir. Elde edilen ürün daha sonra DSC, TGA, parçacık boyut dağılımı, FTIR, darbe hassasiyeti, sürtünme hassasiyeti, yoğunluk, HFC ve vakum termal kararlılık yönünden girdi bileşenleri ve fiziksel karışımları ile kıyaslanarak detaylı karakterizasyon çalışmalarına alınmıştır.

CC-239 kodlu çalışmada CC-234 ve CC-237 kodlu olarak gerçekleştirilen çözelti ortamında ultrasonik destekli kokristalizasyon çalışmaları 2-propanol yerine etanol kullanılarak tekrarlanmıştır. Bunun için 36 mL etanol içerisinde 3,30 g HNIW ve 1,11 g HMX Shott şişe içerisinde dağıtılarak ultrasonik banyo içerisine alınmış ardından banyo sıcaklığı 40°C'ye bağlanmış olan su banyosu ile sabitlenmiştir. Belirli periyotlarla numune çekilerek dönüşüm incelenmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün daha sonra DSC, TGA, parçacık boyut dağılımı, FTIR, darbe hassasiyeti, sürtünme hassasiyeti, yoğunluk, HFC ve vakum termal kararlılık yönünden girdi bileşenleri ve fiziksel karışımları ile kıyaslanarak detaylı karakterizasyon çalışmalarına alınmıştır.

CC-240 kodlu çalışmada HNIW ve TNT kullanılarak çözelti ortamında ultrasonik destekli kokristalizasyon çalışmaları yürütülmüştür. İlgili çalışmada 1,10 g HNIW ve 0,248 g TNT Shott şişe içerisinde 15 mL etanolde dağıtılarak ultrasonik banyo içerisine alınmıştır. Ultrasonik banyo sıcaklığı çalışma sırasında kontrol edilmemiştir. Belirli periyotlarla numune çekilerek XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

CC-241 kodlu çalışmada CC-240 kodlu çalışma iki katı miktarda 30 mL etanol, 2,20 g HNIW ve 0,496 g TNT kullanılarak tekrarlanmıştır. Çalışmada ultrasonik banyo sıcaklığı 30°C'de sabit tutulmuştur. Belirli periyotlarla numune çekilerek XRD analizleri ile karakterize edilmiştir.

CC-244 kodlu çalışmada literatürde üçlü kokristallerin eldesine yönelik gerçekleştirilen teorik çalışmaların deneysel olarak gerçekleştirilebilirliğinin denenmesi için çözelti ortamında ultrasonik destekli kokristalizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bunun için 3:1:2 molar oranından 1,971 g HNIW, 0,340 g TNT ve 0,888 g HMX 25 mL etanol içerisinde Shott şişe içerisinde dağıtılarak ultrasonik banyo içerisine alınmış ve belirli periyotlarla numune çekilerek dönüşüm incelenmiştir.

CC-245 kodlu çalışmada HNIW ve HMX kullanılarak çözücü/anti-çözücü kristalizasyon yöntemi kullanılarak kokristalizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bunun için 1,752 g HNIW ve 0,592 g HMX ayrı ayrı 20'şer mL asetonitril içerisinde çözülmüştür. Çözelti 0,45µm'lik filtreden süzülerek Shott şişe içerisine alınmıştır. Manyetik karıştırıcı üzerinde 300 rpm hızda karıştırma yapılırken üzerine 1 mL/dakika hızda 100 mL saf su dozimat ilave edilmiştir. İlave tamamlandıktan sonra 20 dakika daha karıştırma yapıldıktan sonra elde edilen süspansiyon nuçe erlenden vakum yardımıyla süzülmüş ardından vakum etüvünde kurutulmuştur.

CC-246 kodlu çalışmada CC-106 kodlu olarak gerçekleştirilen çalışma etil asetat yerine asetonitril ile tekrarlanmıştır. Bunun için 2,190 g HNIW, 1,135 g TNT 10 mL asetonitril içerisinde çözülmüştür. Çözelti öncelikle 20 dakika ultrasonik banyoda muamele edilmiş ardından Shott şişe içerisine alınarak manyetik karıştırıcı üzerinde sıcaklığı 50°C'ye ısıtılmış ardından 300 rpm hızda karıştırma yapılırken üzerine 30 mL saf su 0,5 mL/dakika hızla dozimat yardımıyla ilave edilmiştir. Elde edilen süspansiyon nuçe erlenden vakum yardımıyla süzülmüş ardından vakum etüvünde kurutulmuştur.

CC-248 kodlu çalışmada CC-240 ve CC-241 kodlu çalışma banyo sıcaklığı kontrol edilerek, ayrıca kullanılan etanol ön kurutma işlemine tabi tutularak tekrarlanmıştır. Çalışmada belirli periyotlarla numune çekilmiş ardından XRD analizleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen son ürün DSC, TGA, parçacık boyut dağılımı, FTIR, darbe hassasiyeti, sürtünme hassasiyeti, yoğunluk, HFC ve vakum termal kararlılık yönünden girdi bileşenleri ve fiziksel karışımları ile kıyaslanarak detaylı karakterizasyon çalışmalarına alınmıştır.

CC-252 kodlu çalışmada CC-227 kodlu çalışmanın ölçek büyütmesi gerçekleştirilmiştir. Ölçek büyütme yaklaşık 20 katı oranda çalışılmış ve 9,116 g HNIW ve 3,082 g HMX, 100 mL etanol içerisinde dağıtılarak 400 rpm hızda oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakılmıştır. Çalışma sırasında dakikada bir olacak şekilde FBRM analizi ve PVM görüntülemeleri yapılmış, ayrıca belirli periyotlarla alınan numuneler ile XRD analizleri gerçekleştirilerek kokristal dönüşümü incelenmiştir.

CC-253 kodlu çalışmada CC-229 kodlu çalışmanın ölçek büyütmesi gerçekleştirilmiştir. Ölçek büyütme yaklaşık 20 katı oranda çalışılmış ve 9,116 g HNIW ve 1,183 g TNT, 100 mL etanol içerisinde dağıtılarak 400 rpm hızda oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakılmıştır. Çalışma sırasında dakikada bir olacak şekilde FBRM analizi ve PVM görüntülemeleri yapılmış, ayrıca belirli periyotlarla alınan numuneler ile XRD analizleri gerçekleştirilerek kokristal dönüşümü incelenmiştir.

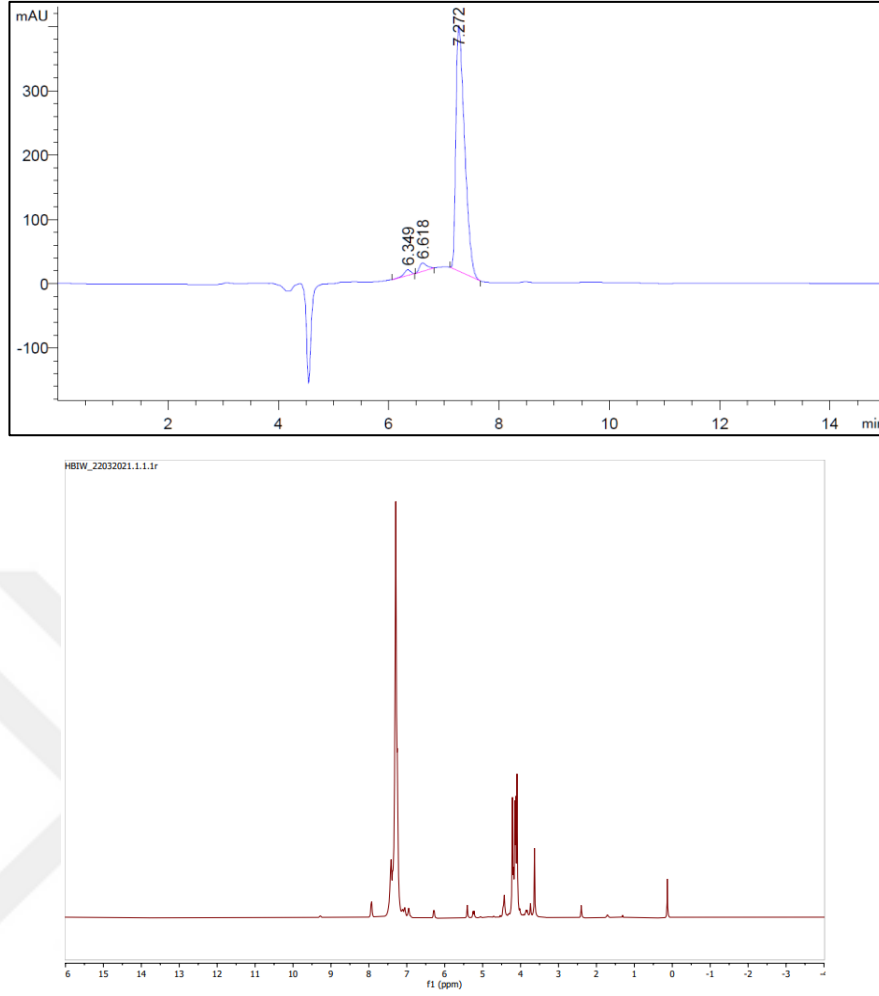
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1 HNIW Sentezi İçin Araştırma Bulguları ve Tartışma

HNIW malzemesinin bilinen en güçlü patlayıcılardan bir tanesi olduğu ve içerdiği safsızlıklara bağlı olarak hassasiyet değerlerinin değiştiği bilinmektedir. Son ürünün saflığını ara basamaklardan gelen safsızlıklar ciddi oranda etkilemektedir. Gerçekleştirilen HNIW sentezi çalışmalarında tüm ara basamaklar yüksek saflık elde edecek şekilde optimize edilmiş, ardından nitrolama basamağı gerçekleştirilmiştir.

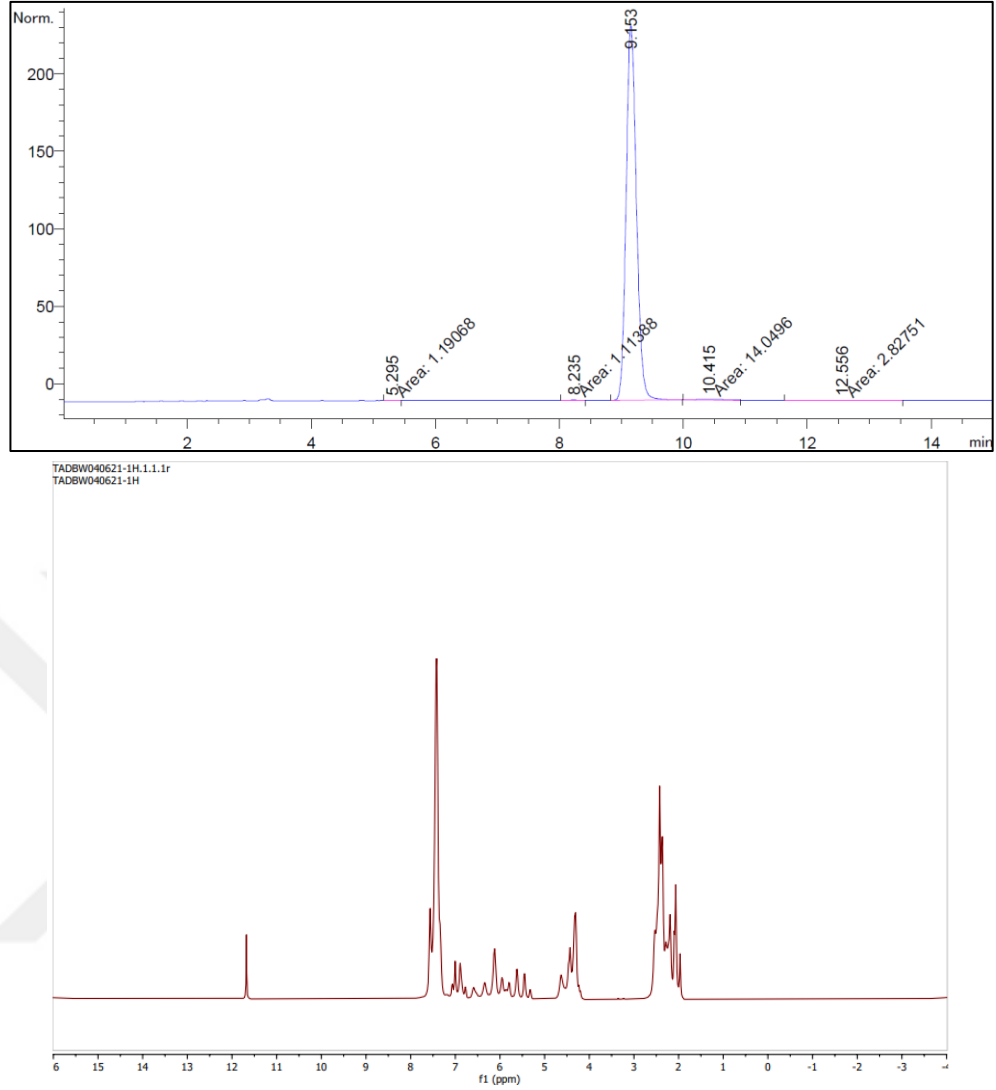
HNIW eldesi için gerçekleştirilen sentez adımlarındaki ara basamak ürünleri olan HBIW, TADBIW ve TAIW ayrı ayrı karakterize edilmiştir. Karakterizasyon için HPLC ve NMR kullanılmıştır. HPLC analizi için her bir ara ürün için metot geliştirilmiş, son ürünün analizi ise STANAG 4566 “Explosives, Specification for ϵ -CL-20 for Deliveries from One NATO Nation to Another” dokümanı uyarınca gerçekleştirilmiştir. HPLC analizleri için ara ürün ve son ürünün standart olarak tedarik edilememesi nedeni ile saflık analizleri alan üzerinden gerçekleştirilmiştir.

HBIW, HPLC analizleri THF:su mobil fazında gerçekleştirilmiş ve elde edilen kromatogram Şekil 4.9’da verilmiştir. HBIW malzemesi için bir standart bulunmadığı için saflık değerlendirmeleri alan üzerinden gerçekleştirilmiştir. Alanlar üzerinden yapılan değerlendirmede HBIW malzemesinin %95,50 saflıkta elde edildiği değerlendirilmiştir. Aynı mobil faz ile yalnızca çözücü verildiğinde de benzer negatif pik elde edilmiştir. HPLC analizinden elde edilen sonuçlar NMR analizi ile desteklenmiş, NMR analizleri doğrultusunda da saflık değeri %95,50 olarak belirlenmiştir. Elde edilen ^1H NMR spektrumu Şekil 5.1’de paylaşılmıştır.



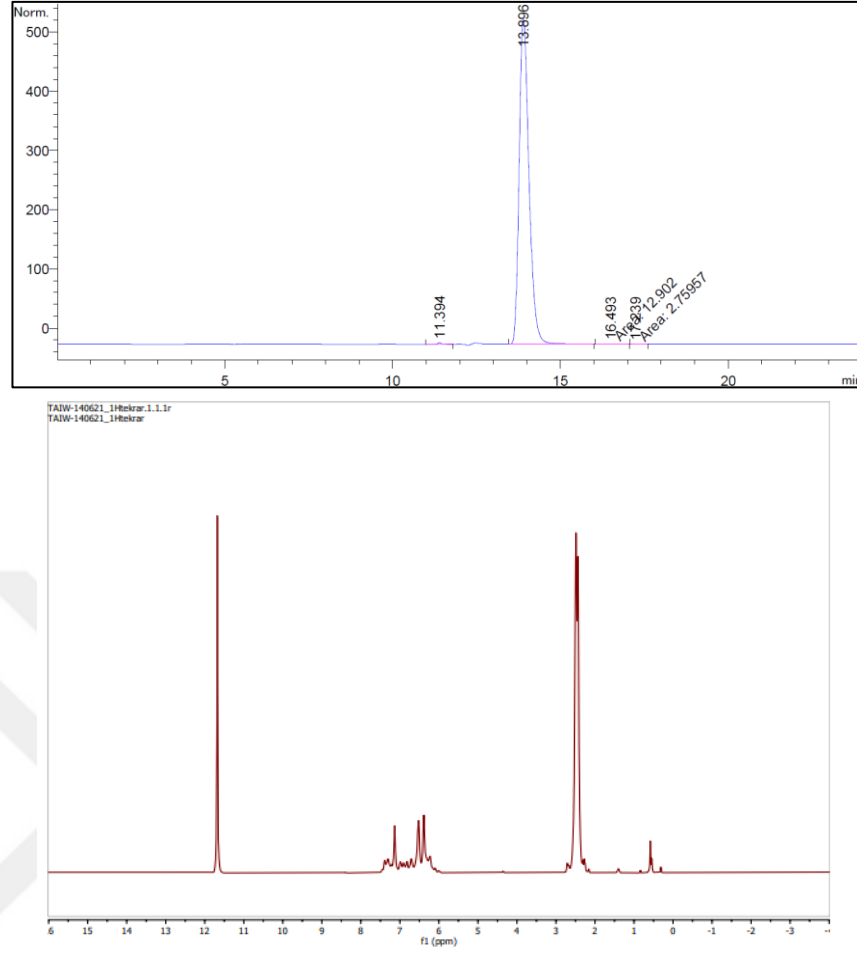
Şekil 5.1 HBIW HPLC kromatogramı (üst) ve NMR (alt) spektrumu

%95,50 saflıktaki HBIW'dan çıkılarak elde edilen TADBIW için gerçekleştirilen HPLC analizlerinde mobil faz olarak asetonitril:su kullanılmıştır. Elde edilen kromatogram Şekil 5.2'de paylaşılmıştır. HBIW'da olduğu gibi alan üzerinden gerçekleştirilen saflık değeri hesaplamalarında saflık değeri %99,24 olarak belirlenmiştir. NMR analizleri gerçekleştirilerek saflık değeri ayrıca teyit edilmiştir. TADBIW için ^1H NMR spektrumları Şekil 5.2'de paylaşılmıştır.



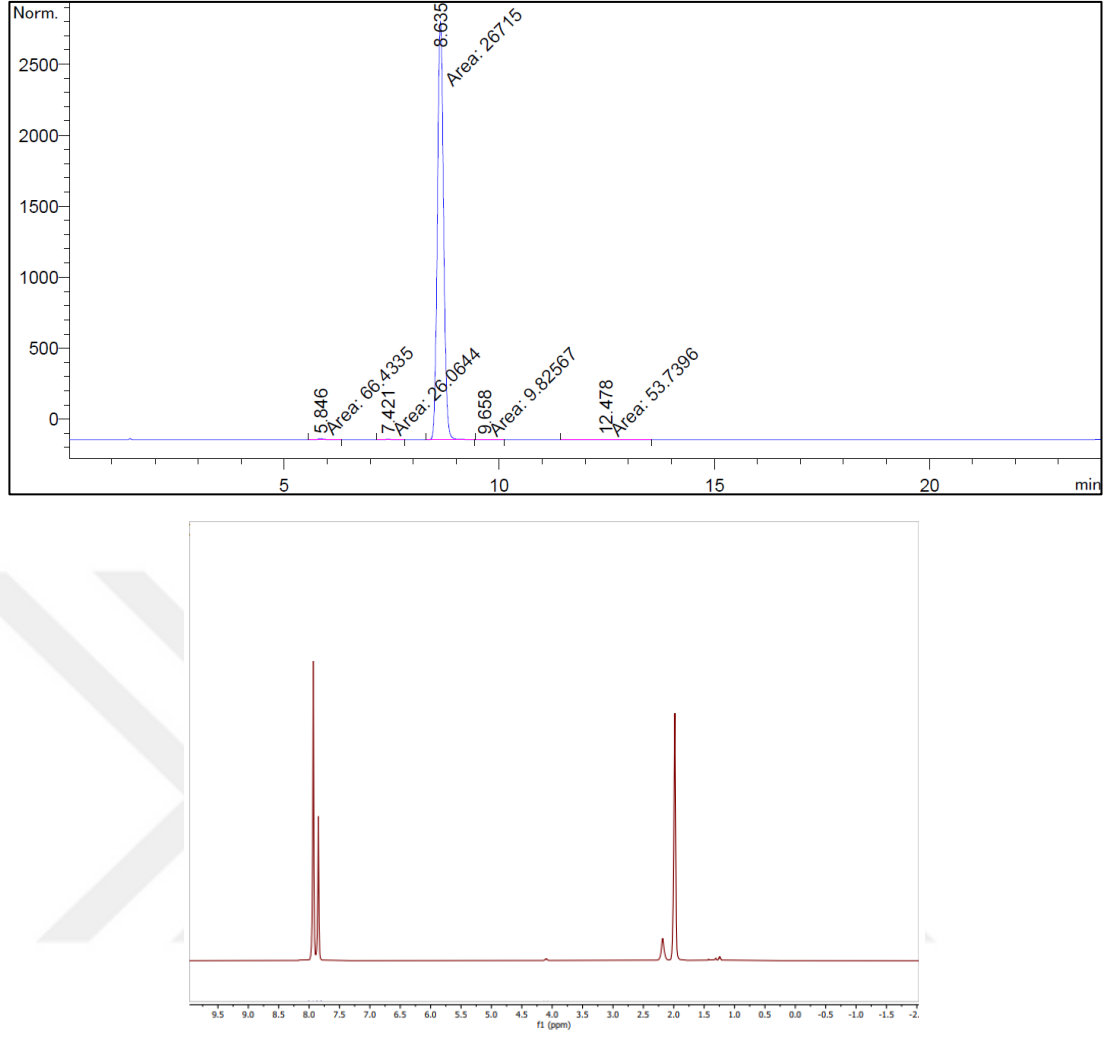
Şekil 5.2 TADBIW HPLC kromatogramı (üst) ve NMR spektrumu (alt)

TAIW eldesi için %99,2 saflıktaki TADBIW kullanılmış ve reaksiyon sonunda elde edilen ürün HPLC ve NMR ile karakterize edilmiştir. TADBIW HPLC analizinde mobil faz olarak metanol:su kullanılmıştır. Alanlar üzerinden gerçekleştirilen saflık analizlerinde elde edilen TAIW malzemesinin saflık değeri %99,6 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar NMR analizleri ile desteklenmiştir. Elde edilen HPLC kromatogramı ve ¹H NMR spektrumu Şekil 5.3'te paylaşılmıştır.



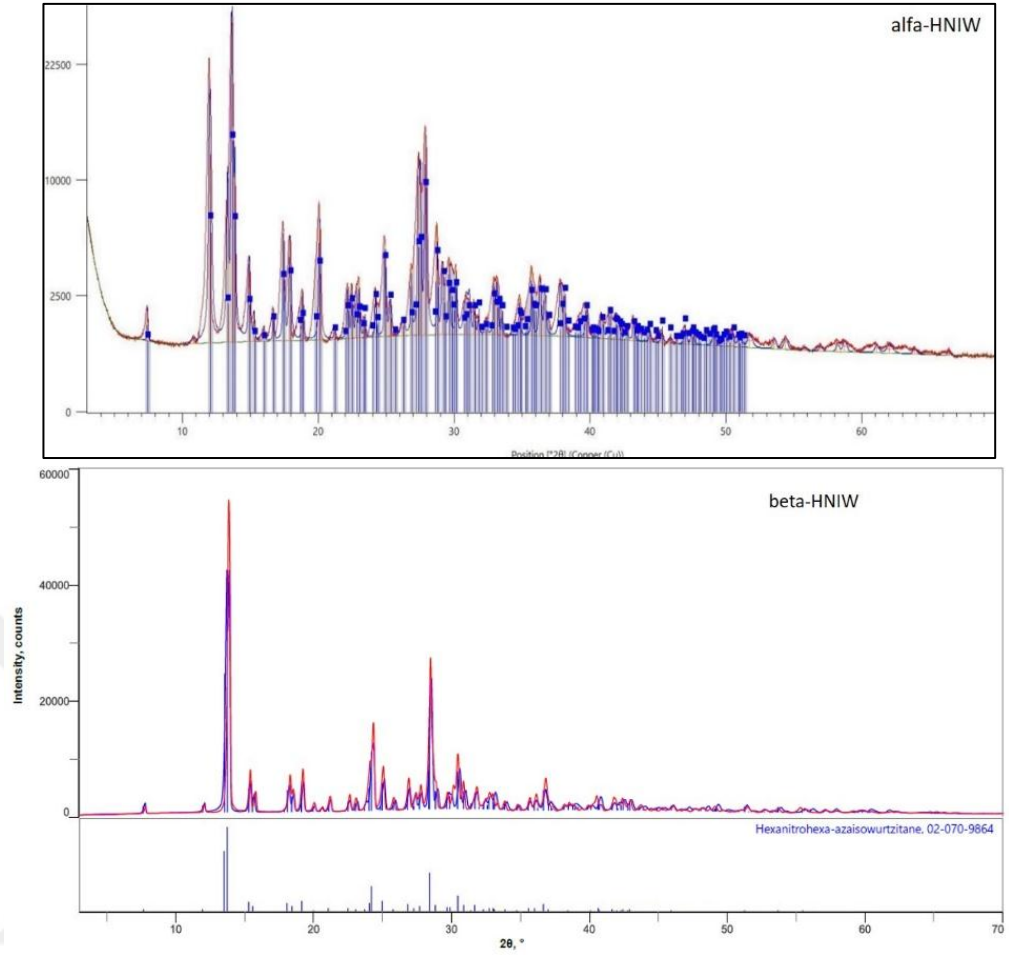
Şekil 5.3 TAIW HPLC kromatogramı (üst) ve NMR spektrumu (alt)

HNIW eldesi için bir önceki basamakta %99,6 saflıkta elde edilen TAIW nitrolanmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen HNIW rekristalize edildikten sonra saflık değerinin belirlenmesi için HPLC ve NMR analizlerine tabi tutulmuştur. HPLC analizinde mobil faz olarak asetonitril:su kullanılmıştır. Alanlar üzerinden gerçekleştirilen saflık tayini ile HPLC yönteminde rekristalize HNIW malzemesinin saflığı 99,41 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ^1H NMR ile desteklenmiş, kromatogram ve spektrum Şekil 5.4'te paylaşılmıştır.

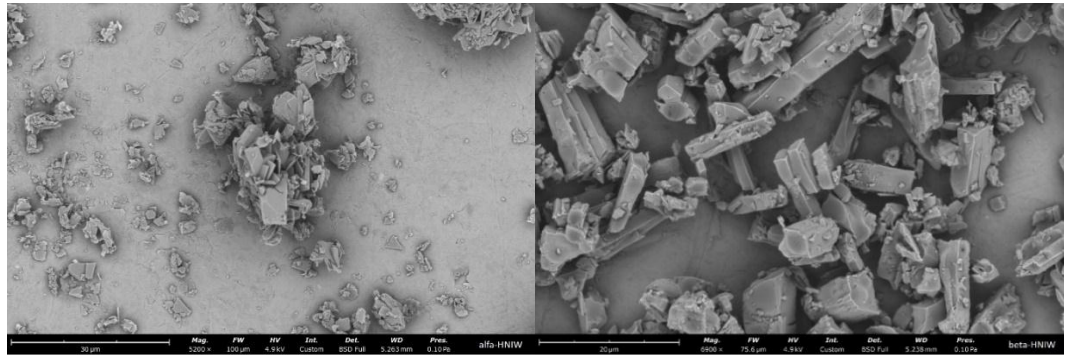


Şekil 5.4 HNIW HPLC kromatogramı ve NMR spektrumu

Kristalizasyon öncesi alfa fazında elde edilen HNIW, kristalizasyon sonrası beta fazında elde edilmiştir. İlgili fazların XRD analizleri Şekil 5.5’te paylaşılmıştır. Faz değişimine bağlı olarak kristal morfolojisi de değişmekte olup kristalizasyon öncesi ve sonrasına ait SEM görüntüleri Şekil 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.5 alfa-HNIW ve beta-HNIW XRD desenleri



Şekil 5.6 alfa-HNIW (sol), beta-HNIW (sağ) SEM görüntüleri

5.2 Kokristalizasyon Çalışmaları için Araştırma Bulguları ve Tartışma

Kokristalizasyon çalışmalarından elde edilen ürünlerin tamamı ilk olarak XRD analizlerine tabi tutulmuştur. XRD faz analizlerinden elde edilen sonuçlar için özet tablo Çizelge 5.1’de verilmiştir. Kokristalizasyon çalışmalarında olumsuz sonuç elde edilen, girdi bileşenlerin karışımı ya da bileşenlerin birinin farklı polimorfu ve diğer girdi bileşenlerinin karışımı Çizelge 5.1 içerisinde “▼” ile, kokristal ve girdi bileşenleri ile karışım halinde elde edilen ürünler “►” ile, kokristal elde edilebilen çalışmalar ise “▲” simgelenmiştir. Çalışmalarda kullanılan girdi bileşenleri HNIW, HMX, TNT, HNS, ADN, GUDN, AP ve AN için XRD desenleri EK-1 içerisinde verilmiştir. Kokristalizasyon çalışmaları yürütülen ikili patlayıcı sistemlerinin fiziksel karışımından elde edilen XRD desenleri EK-1 içerisinde verilmiştir. Kokristalizasyon çalışmalarından elde edilen üründen kokristal yapısına geçmeyen çalışmaların XRD desenleri EK-1’de paylaşılmıştır. Kokristal yapısının elde edilemediği çalışmalar ya da kokristal ve girdi bileşenlerinin karışımı olarak elde edilen çalışmalara için ileri karakterizasyon çalışmalarına devam edilmemiş yalnızca kokristal yapısının elde edildiği çalışmalar için detaylı karakterizasyon faaliyetleri yürütülmüştür. Kokristal yapısı elde edilen çalışmalar için XRD desenleri ve ileri karakterizasyon çalışmaları ve elde edilen sonuçlar ve değerlendirmeleri bu bölüm içerisinde paylaşılmıştır.

Çizelge 5.1 Kokristalizasyon çalışmaları XRD faz analizleri

Deney Kodu	Girdi Bileşeni 1	Girdi Bileşeni 2	XRD Faz Analizi Değerlendirmeleri	
CC-102	HMX	TNT	β -HMX, γ -HMX ve TNT karışımı	▼
CC-103	HMX	HNS	γ -HMX ve HNS karışımı	▼
CC-105	HNIW	TNT	γ -HMX ve HNS karışımı	▼
CC-106	HNIW	TNT	HNIW/TNT kokristalleri ve alfa-HNIW karışımı	►
CC-107	HMX	HNS	β -HMX ve HNS karışımı	▼

Çizelge 5.1 Kokristalizasyon çalışmaları XRD faz analizleri (devam)

CC-108	HMX	GUDN	β -HMX	▼
CC-109	HMX	ADN	β -HMX ve ADN karışımı	▼
CC-110	HMX	ADN	β -HMX ve ADN karışımı	▼
CC-111	ADN	GUDN	GUDN	▼
CC-112	HMX	ADN	β -HMX ve ADN karışımı	▼
CC-115	HMX	TNT	β -HMX ve TNT karışımı	▼
CC-119	HMX	TNT	β -HMX ve TNT karışımı	▼
CC-121	HMX	ADN	β -HMX ve ADN karışımı	▼
CC-122	HMX	TNT	γ - HMX ve TNT karışımı	▼
CC-123	HMX	TNT	γ - HMX ve TNT karışımı	▼
CC-124	HMX	TNT	γ - HMX ve TNT karışımı	▼
CC-201	HMX	AP	β -HMX ve AP karışımı	▼
CC-202	AP	AN	AP ve AN karışımı	▼
CC-203	HMX	GUDN	γ - HMX ve GUDN karışımı	▼
CC-204	HMX	AP	HMX ve AP karışımı	▼
CC-208	HMX	TNT	β -HMX ve TNT karışımı	▼
CC-209	HMX	TNT	β -HMX ve TNT karışımı	▼
CC-121	HMX	TNT	β -HMX ve TNT karışımı	▼
CC-213	HMX	HNS	γ - HMX ve HNS karışımı	▼
CC-214	HMX	HNS	HMX ve HNS karışımı	▼
CC-216	ADN	GUDN	GUDN	▼

Çizelge 5.1 Kokristalizasyon çalışmaları XRD faz analizleri (devam)

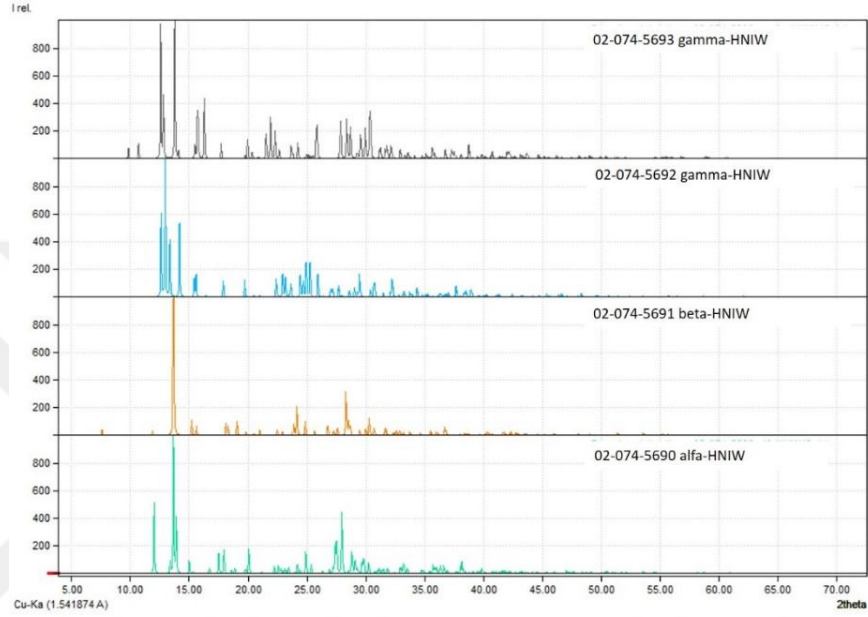
CC-217	HMX	GUDN	Buharlaştırma	▼
CC-218-OA	HMX	AP	HMX/AP kokristalleri	▲
CC-218-LS	HMX	AP	HMX ve AP karışımı	▼
CC-218-SP	HMX	AP	HMX ve AP karışımı	▼
CC-223	HNIW	HMX	β -HNIW ve β -HMX karışımı	▼
CC-227	HNIW	HMX	HNIW/HMX kokristalleri	▲
CC-228	HNIW	HMX	HNIW/HMX kokristalleri	▲
CC-229	HNIW	TNT	HNIW/TNT kokristalleri	▲
CC-234	HNIW	HMX	HNIW/HMX kokristalleri	▲
CC-236	HNIW	HMX	HNIW/HMX kokristalleri	▲
CC-236-OS	HNIW	HMX	β -HNIW ve β -HMX karışımı	▼
CC-236-USM	HNIW	HMX	HNIW/HMX kokristalleri	▲
CC-237	HNIW	HMX	HNIW/HMX kokristalleri	▲
CC-239	HNIW	HMX	HNIW/HMX kokristalleri	▲
CC-240	HNIW	TNT	HNIW/TNT kokristalleri ardından γ -HNIW'e dönüşüm	►
CC-241	HNIW	TNT	HNIW/TNT kokristalleri ardından α -HNIW'e dönüşüm	►
CC-244	HNIW / HMX / TNT		HNIW/TNT, HNIW/TNT kokristalleri ve girdi bileşenleri karışımı	►
CC-245	HNIW	HMX	HNIW/HMX kokristalleri	▲
CC-246	HNIW	TNT	HNIW/TNT kokristalleri	▲

Çizelge 5.1 Kokristalizasyon çalışmaları XRD faz analizleri (devam)

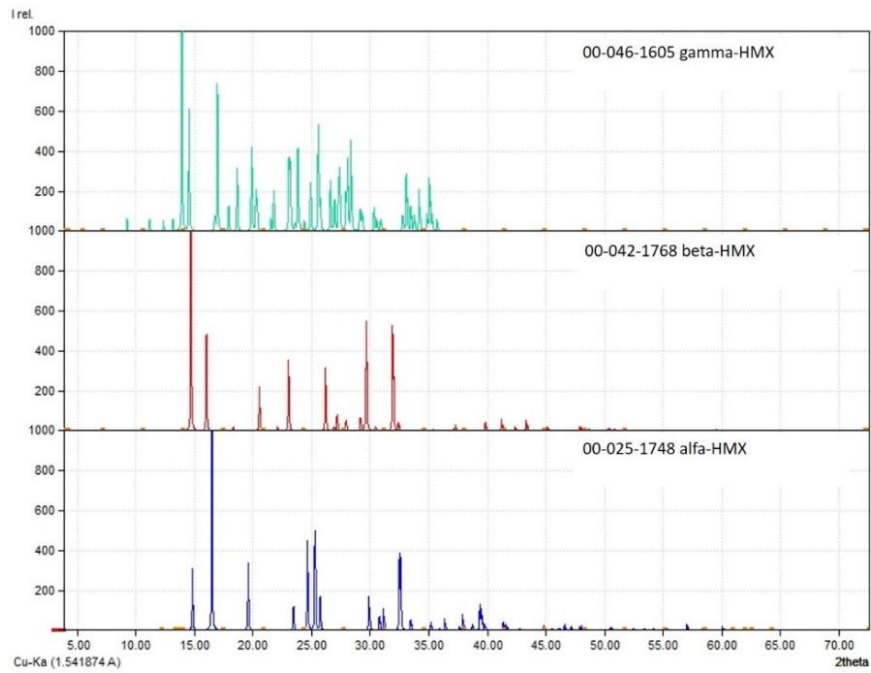
CC-248	HNIW	TNT	HNIW/TNT kokristalleri	▲
CC-252	HNIW	HMX	HNIW/HMX kokristalleri	▲
CC-253	HNIW	TNT	HNIW/TNT kokristalleri	▲

Kokristal yapısı elde edilemeyen çalışmalar için değerlendirmeler yapılacak olunursa malzeme çiftleri, kullanılan yöntem ve çözücüler üzerinden inceleme yapılmalıdır. HMX ve TNT ile gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmalarında hızlı kristallenmelerin gerçekleştirildiği, hızlı uçurma ya da ters çözücü/anti-çözücü kristalizasyon yöntemlerinde HMX ve TNT'nin kokristal yapısına geçemediği ve çoğunlukla HMX'in gamma fazına dönerek son ürün olarak gamma-HMX ve TNT karışımı elde edilmiştir. HMX ve HNS ile yapılan çalışmalarda ise farklı yöntemler ve sıcaklık parametreleri denenmiş olsa da HMX-HNS karışımı elde edilebilmiştir. HNS ile gerçekleştirilen çalışmalarda temel kısıtlayıcı etken olarak HNS'nin çözünürlüğünün birçok organik çözücü içerisinde 1,2 g/100 mL'den daha düşük olması ve kristalizasyon sırasında HNS'nin çözeltiden hızlıca ayrılmasıyla hidrojen bağları ya da π etkileşimleri gerçekleştirilememesi değerlendirilmiştir. ADN-GUDN ve ADN-HMX çiftlerinin kullanıldığı çalışmalarda ADN'nin higroskopik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenerek kokristalizasyon çalışmaları yürütülmüş ancak çalışmalarda son ürün girdi bileşenlerinin karışımı olarak elde edilebilmiştir. ADN iyonik bir yapı göstermekte olup kristal içi zayıf hidrojen bağları, güçlü elektrostatik etkileşimler ve zayıf van der Waals etkileşimleri göstermektedir (Ren vd. 2020). Enerjik malzemelerin $-\text{NO}_2$ grupları ile NH_4^+ grupları arasında etkileşim göstererek kokristal yapısına geçme eğilimi olduğu öngörülmektedir. Teorik çalışmalarda ADN-patlayıcı kokristalleri içeren kokristallerin elde edilebileceği değerlendirilmiş olsa da mevcut literatürde ve bu çalışma kapsamında ADN kokristalleri elde edilememiştir. Buna karşın Bellas ve Matzger (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ADN-PDO (pirazin,1-4,dioksan) kokristalleri elde edilerek ADN'nin özellikleri iyileştirilebilmiştir.

Birden fazla polimorfu bulunan HNIW ve HMX için kokristalizasyon çalışmalarında faz değişiminin gözlenmesi ve kokristal yapısının elde edilip edilemediğinin belirlenmesine yardımcı olması amacıyla ICDD PDF4/Organics veri tabanında yer alan HNIW'nin polimorflarına ait XRD desenleri Şekil 5.7'de, HMX'in polimorflarına ait XRD desenleri ise Şekil 5.8'de PDF kart numaraları ile birlikte verilmiştir.

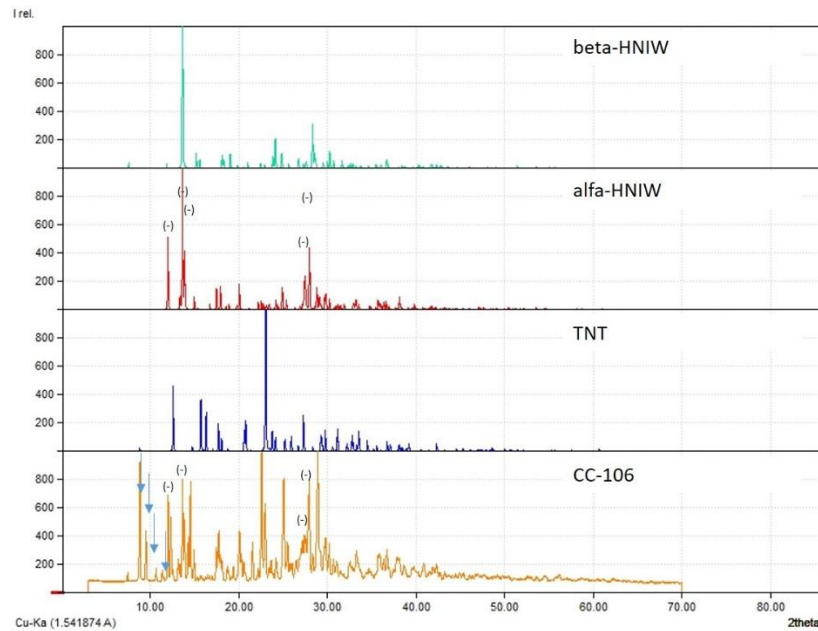


Şekil 5.7 HNIW polimorfları için XRD desenleri



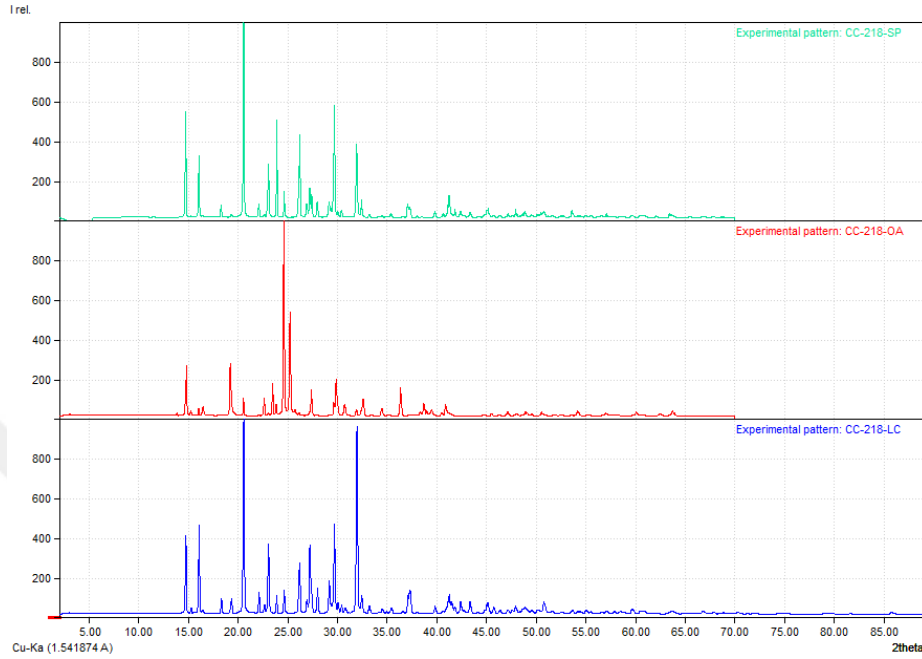
Şekil 5.8 HMX polimorflarına ait XRD desenleri

CC-106 kodlu çalışmadan elde edilen ürünler için gerçekleştirilen XRD analizi sonuçları Şekil 5.9’de paylaşılmıştır. Elde edilen desenler incelendiğinde beta-HNIW ve TNT karışımında farklı olarak yeni piklerin oluştuğu ancak anti-çözücü olarak su kullanılması nedeni ile bir miktar HNIW’nin alfa fazına döndüğü ve kokristaller ile karışım halinde bulunduğu değerlendirilmiştir. Desenler üzerinde oluşan yeni ve baskın pikler “ok” işareti ile alfa-HNIW baskın pikleri ise “(-)” ile işaretlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda HNIW/TNT kokristalleri için benzer yöntem ile anti-çözücü kullanılarak yalnızca kokristaller elde edildiğine yönelik veri paylaşılmış olmasına karşın pratikte bunun mümkün olmadığı bu çalışmalar kapsamında değerlendirilmiştir. HNIW malzemesi beta, epsilon ve gamma fazlarından ortamda nem bulunması durumunda dahi faz geçişi göstererek alfa formuna dönme eğilimi gösterirken anti-çözücü olarak su kullanılması durumunda her şartta bir miktar alfa formunun oluşacağı değerlendirilmiştir. Ayrıca etil asetat ile su birbirlerini iyi çözmedikleri için gerçekleşen kristalizasyon neredeyse ara yüz kristalizasyonu gibi ilerlemektedir. Bu yöntem için sunulabilecek avantaj ise anti çözücü olarak su kullanılması nedeni ile yeşil kimya yönünden tercih edilebilecek olmasıdır. Bu yöntemin tercih edildiği durumlarda saf kokristallerin elde edilebilmesi için son ürünün kokristal yapısını bozmayacak ve alfa-HNIW’yi çözebilecek uygun çözücü ya da çözücü karışımlarının kullanılması gerekmektedir.



Şekil 5.9 CC-106, girdi bileşenleri ve karışımlarına ait XRD desenleri

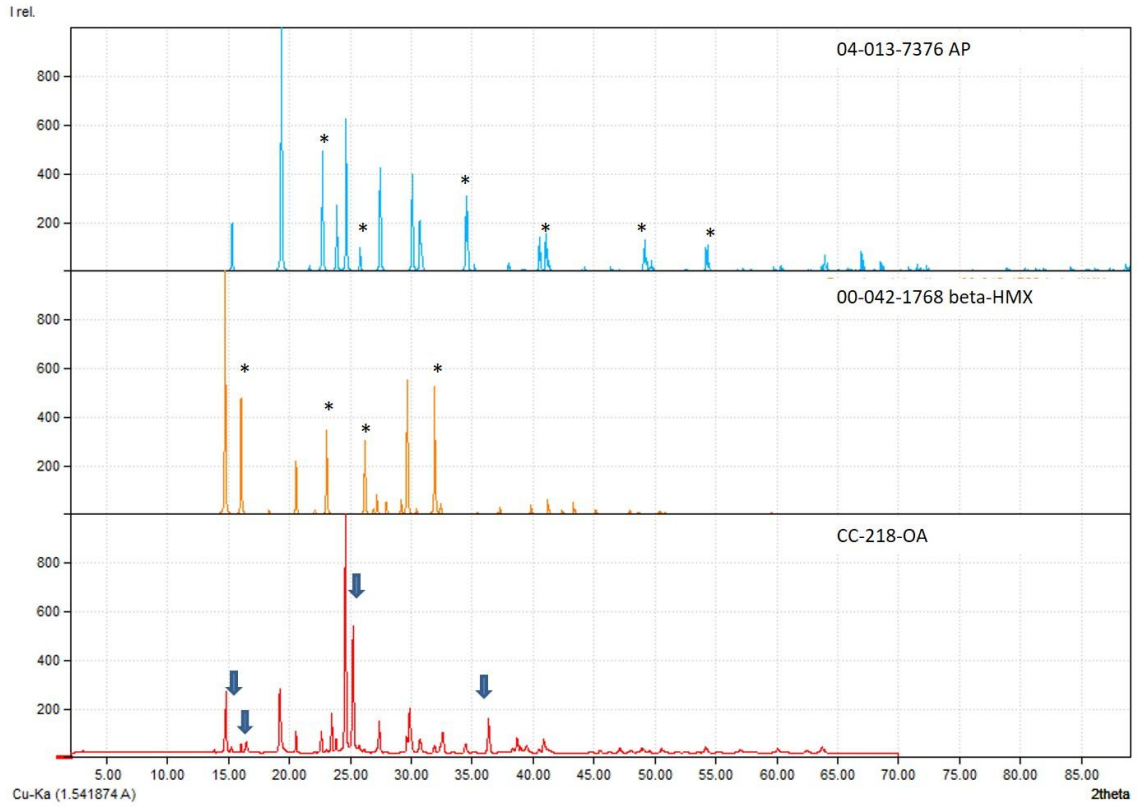
CC-218 kodlu çalışmalarda asetonadan farklı buharlaştırma hızlarında HMX/AP kokristalleri elde edilmeye çalışılmıştır. CC-2180-OA, CC-218-LS ve CC-218-SP için gerçekleştirilen XRD analizleri Şekil 5.10’da paylaşılmıştır.



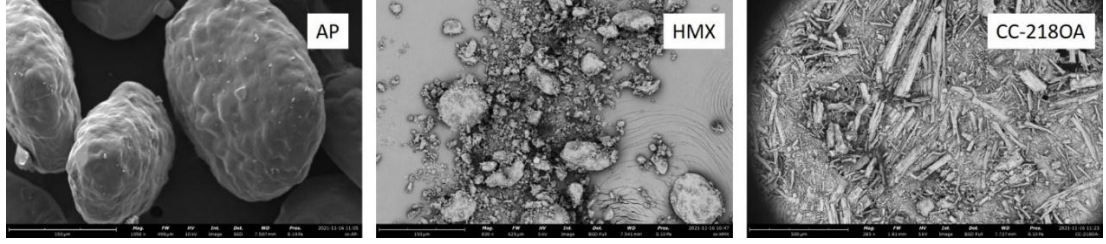
Şekil 5.10 CC-218-SP, CC-218-LC ve CC-218-OA için elde edilen XRD desenleri

CC-218-SP, CC-218-LC ve CC-218-OA elde edilen desenler incelendiğinde CC-218-SP, CC-218-LC birbirlerine benzer desenler vermişken CC-218-OA kodlu çalışmada farklı bir kristal yapısına işaret eden desenler elde edilmiştir. CC-218-OA kodlu çalışmanın girdi bileşenlerine kıyasla XRD desenleri Şekil 5.11’de paylaşılmıştır. Girdi bileşenlerinin desenleri ve CC-218-OA kodlu çalışmanın deseni kıyaslandığında girdi bileşenlerinin piklerinden kaybolan pikler “*” ile işaretlenmiştir. CC-218-OA deseninde 15,97°, 23,03°, 26,20° ve 31,88° pozisyonlarındaki beta-HMX majör piklerinin gözlenmediği, AP piklerinden ise 22,79°, 25,79° 41,06°, 49,18° ve 54,21° pozisyonlarındaki piklerin gözlenmediği değerlendirilmiştir. Buna karşın CC-218-OA deseninde girdi bileşenlerinin ikisinde de bulunmayan yeni ve güçlü piklerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu pikler Şekil 5.11’de “ok” işareti ile simgelenmiş olup oluşan yeni piklerin pozisyonu 16,45°, 25,22° ve 36,35° olarak belirlenmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda CC-218-OA deseninde girdi bileşenlerin piklerinden majör piklerin gözlenmiyor oluşu ve girdi bileşenleri pikleri dışında yeni

piklerin oluşmuş olması HMX ve AP'nin aynı kristal yapı içerisine girerek kokristal yapısı oluşturduğuna işaret etmektedir. HMX/AP kokristalleri asetondan hızlı buharlaştırma ile elde edilmiş olup yöntemin tekrarlanabilirliğinin düşük olması ve ölçek büyütme uygun olmadığı değerlendirilmesi nedeni ile yalnızca kokristal eldesi için gösterim yapılmış olup ileri karakterizasyon çalışmalarına devam edilmemiştir. CC-218-OA ve girdi bileşenlerinin SEM görüntüleri Şekil 5.12'de paylaşılmıştır. Görüntüler incelendiğinde AP kristalleri küresele yakın formlar gösterirken HMX daha düzensiz bir yapı göstermektedir. CC-218-OA kokristaline ait görüntü incelendiğine ise iğne yapılı kristallerin olduğu gözlenmektedir. Kokristal görüntüleri incelenirken AP kristallerine ya da HMX kristallerine benzer herhangi bir yapı gözlenmemiştir.

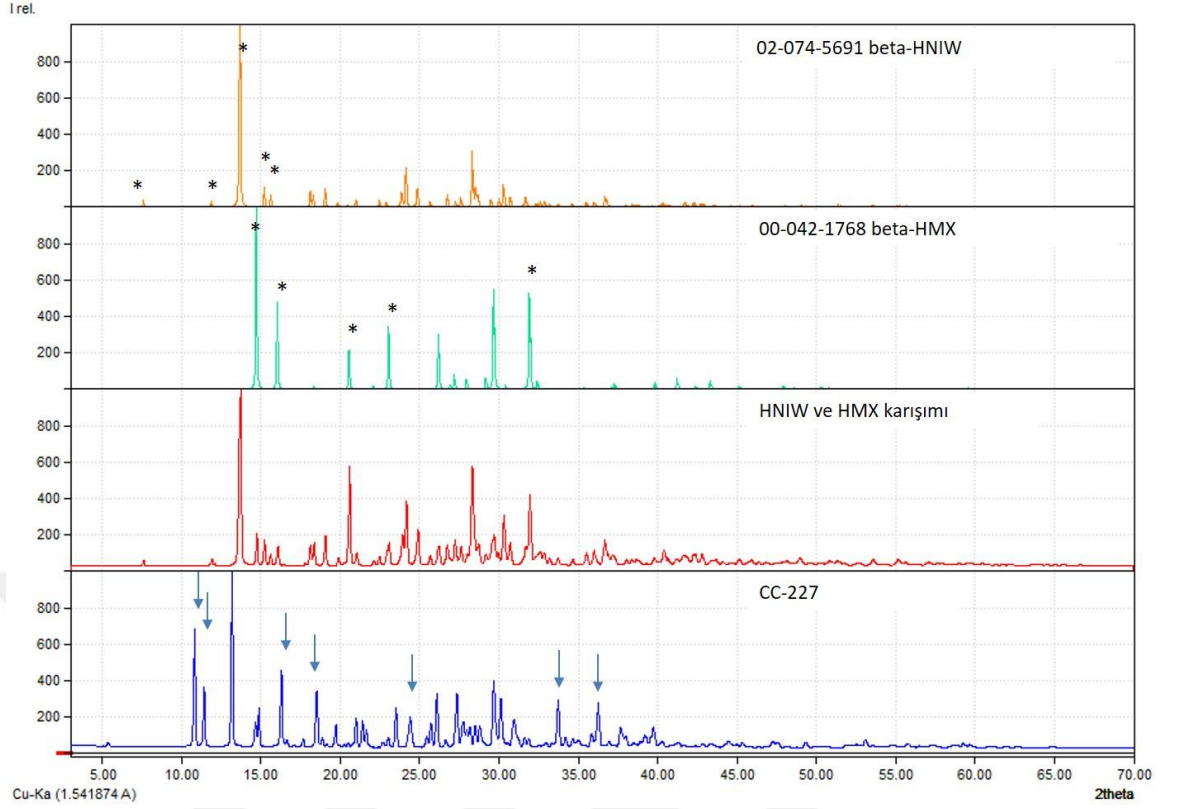


Şekil 5.11 CC-218-OA ve girdi bileşenleri XRD desenleri karşılaştırmaları



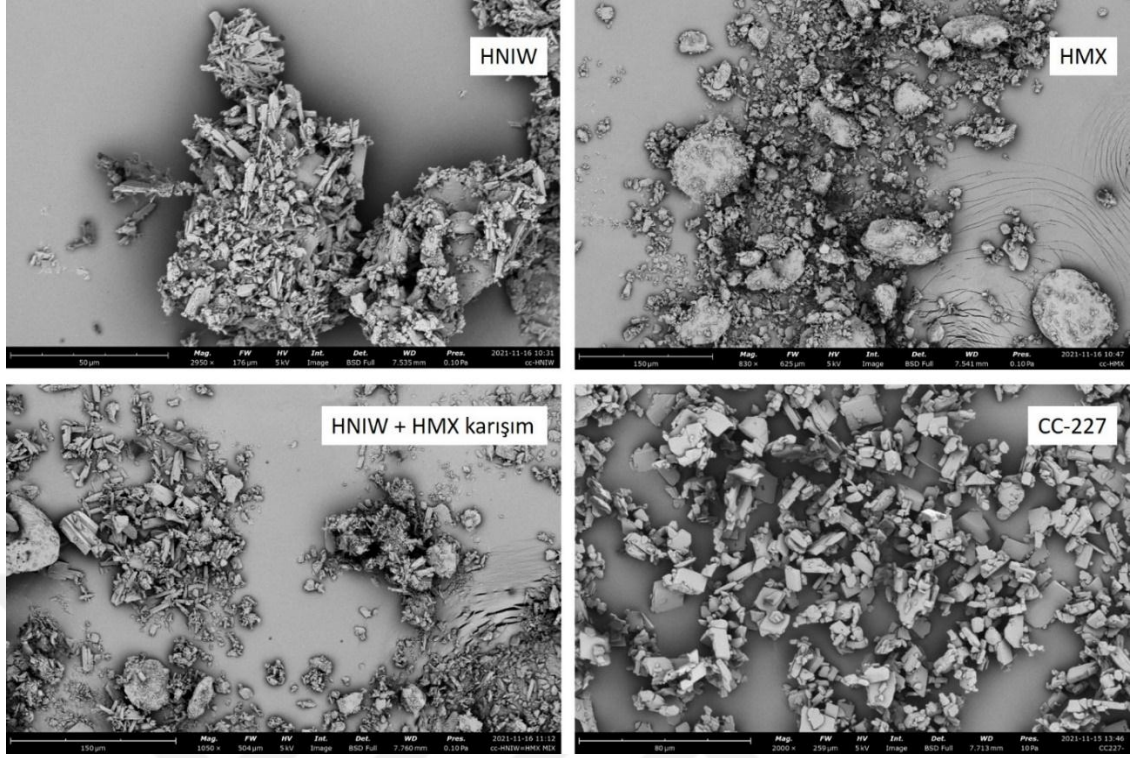
Şekil 5.12 CC-218-OA, AP ve beta-HMX için SEM görüntüleri

CC-227 kodlu çalışmada beta-HNIW ve beta-HMX ile etanol içerisinde çözelti ortamında az çözünür bileşikler ile kristalizasyon yöntemi kullanılmış, son ürün için XRD analizi gerçekleştirilmiştir, elde edilen XRD deseni girdi bileşenleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.13'te paylaşılmıştır. CC-227 deseni incelendiğinde beta-HNIW ve beta-HMX karışımından tamamen farklı bir kristal yapı elde edildiği görülmektedir. Beta-HNIW ve beta-HMX'in CC-227'de kaybolan karakteristik pikleri “*” ile işaretlenmiş olup oluşan yeni ve güçlü pikler ok ile işaretlenmiştir. Oluşan yeni piklerin HNIW'nin diğer polimorflarına veya HMX'in diğer polimorflarına ait olmadığının gösterilebilmesi için α , β , γ , ϵ HNIW polimorflarına ait XRD desenleri Şekil 5.9'da, α , β , γ HMX polimorflarına ait XRD desenleri Şekil 5.10'da verilen deseneler ile kıyaslanmıştır. CC-227 XRD desenlerinde HNIW ve HMX polimorflarına ait piklere rastlanmamıştır. Elde edilen bu veriler HNIW/HMX kokristallerinin başarılı bir şekilde elde edildiğine işaret etmektedir. CC-227 XRD deseninde $10,88^\circ$, $11,36^\circ$, $13,15^\circ$, $18,51^\circ$, $24,36^\circ$, $33,87^\circ$, $36,22^\circ$ pozisyonlarında yeni ve güçlü pikler gözlenmiştir. Elde edilen XRD deseni 2. Bölüm içerisinde literatür özeti içerisinde Şekil 2.25, Şekil 2.35, Şekil 2.44'te verilmiş olan XRD desenleri ile uyumluluk göstermektedir. Küçük ölçekli gerçekleştirilen bu çalışma için ileri karakterizasyon çalışmaları yürütülmemiş, CC-252 kodlu çalışmada ölçek büyütmesi gerçekleştirilerek detaylı karakterizasyon çalışmaları CC-252 kodlu çalışmadan elde edilen kokristaller için gerçekleştirilmiştir.



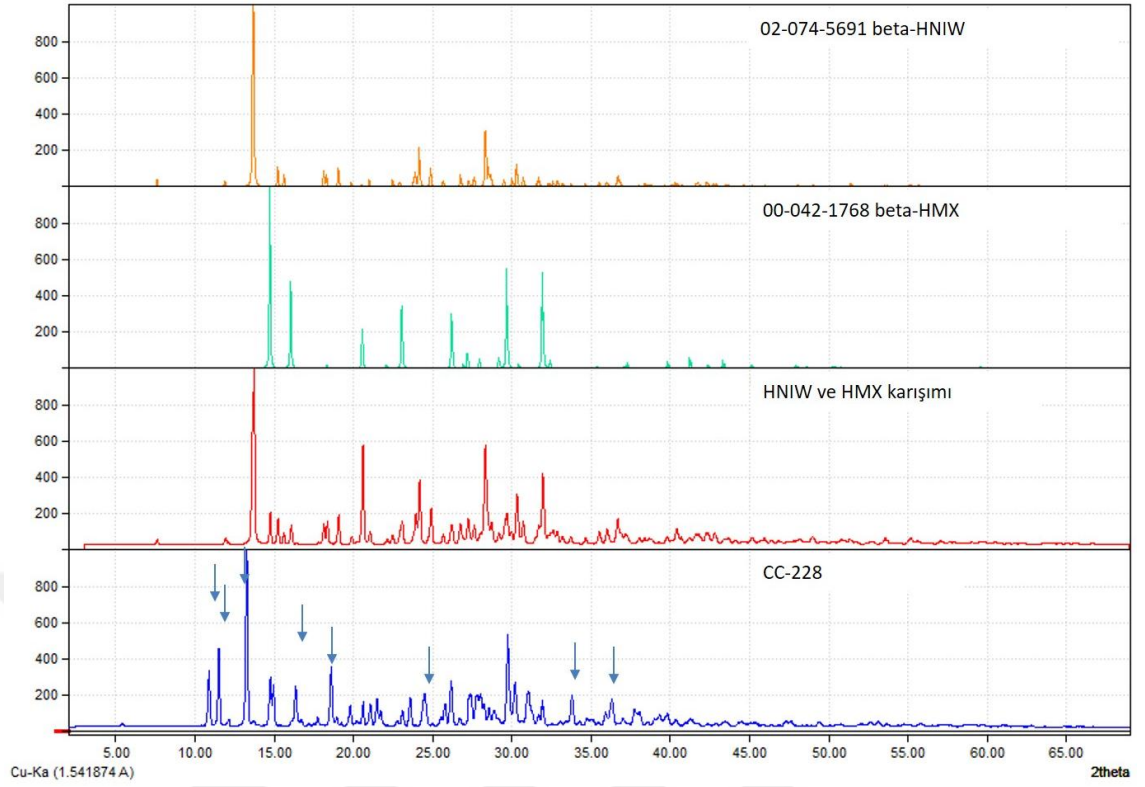
Şekil 5.13 CC-227, girdi bileşenleri ve karışımları için XRD desenleri

CC-227 için alınmış olan SEM görüntüleri girdi bileşenlerine ve karışımlarına kıyasla Şekil 5.14'te verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde CC-227'de tamamen yeni bir kristal yapı olduğu gözlenmektedir. HNIW görüntülerinde çubuk benzeri (rod-like) yapılar gözlenirken HMX'te daha düzensiz yapılar gözlenirken CC-227 kodlu HNIW/HMX kokristallerinde boyutları farklı olmasına rağmen tek tip kristaller bulunmaktadır. Kristal geometrisi plaka (plate habit) (Bolton vd. 2012), plaket (platelet) (Ghosh vd. 2018) ya da paralel yüzlü (parallelepipedic) olarak tanımlanmaktadır (Herrmannsdörfer vd. 2019).



Şekil 5.14 CC-227, HNIW, HMX ve karışımları için SEM görüntüleri

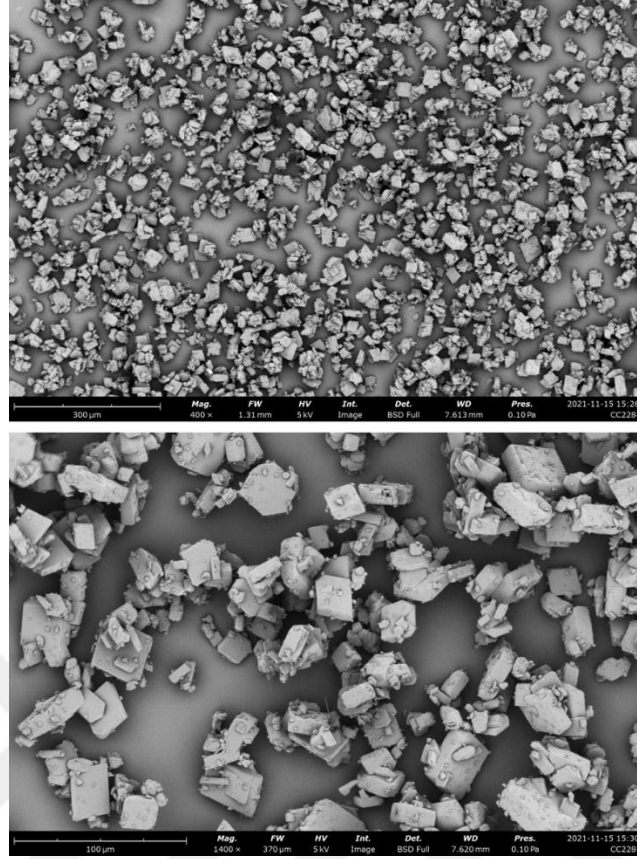
CC-228 kodlu çalışmada CC-227’de kullanılan girdi bileşenleri aynı oranlarda, çözücü ise farklı olarak 2-propanol olacak şekilde kullanılmıştır. Kristalizasyon sonunda elde edilen ürünün XRD deseni girdi bileşeni ve karışımlarına kıyasla Şekil 5.15’te paylaşılmıştır. XRD desenleri incelendiğinde CC-227 için yapılan yorumlar CC-228 için de geçerlidir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda CC-228 kodlu çalışmadan da HNIW/HMX kokristallerinin başarılı bir şekilde elde edildiği değerlendirilmiştir. CC-227’den farklı olarak CC-228’de 12,01°C pozisyonunda ilave bir pik görülmektedir. Bu pik HNIW’nin alfa polimofunun ilk pikinin pozisyonunda görülmesine karşın alfa-HNIW’nin yüzlük pikinin CC-228 deseninde gözlenmemesi nedeni ile ilgili pikin farklı çözücünden gerçekleşen kristalizasyon üzerinden sonucu olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 5.15 CC-228, girdi bileşenleri ve karışımı için XRD desenleri

CC-228 için alınmış olan SEM görüntüleri girdi bileşenlerine ve karışımlarına kıyasla Şekil 5.16’da verilmiştir. CC-227’de olduğu gibi tamamen yeni bir kristal yapı oluştuğu, kristallerin tek tip olduğu değerlendirilmiştir. Elde edilen kokristallerin morfolojik olarak da yeni bir yapıya geçtiği değerlendirilmiştir. CC-228 kokristalleri CC-227’ye kıyasla farklı çözücünden kristallendirilerek elde edilmiş olmasına rağmen kristal geometrileri birbirlerine oldukça yakındır.

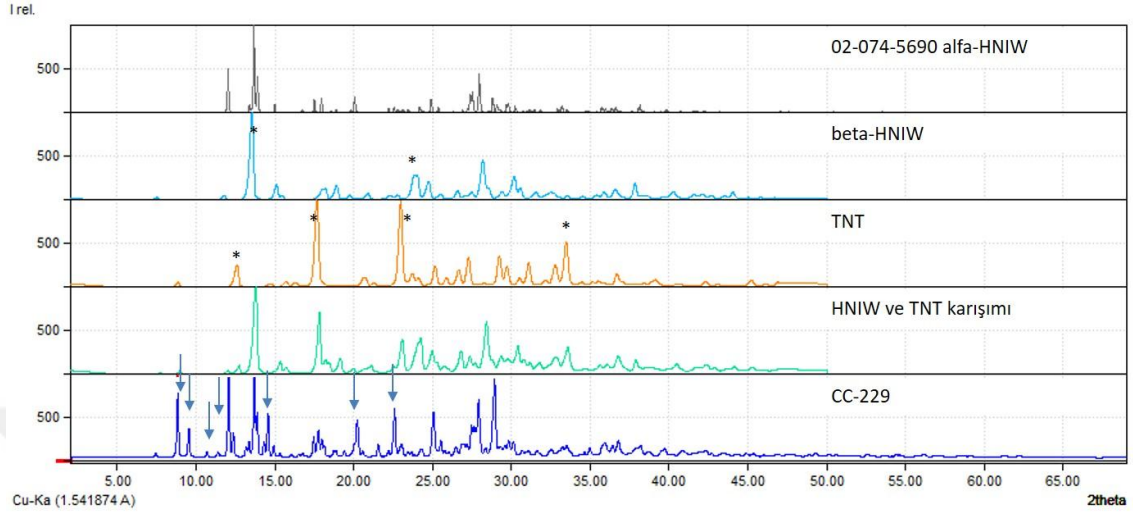
CC-228 kodlu çalışmanın ölçek büyütmesi CC-236 kodlu çalışmada gerçekleştirilerek detaylı karakterizasyonu ölçeği büyütülen çalışmadan gerçekleştirilmiştir.



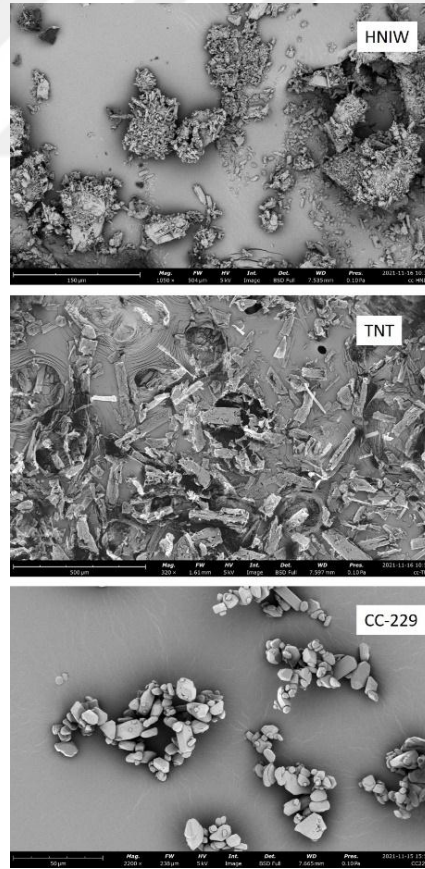
Şekil 5.16 CC-228 SEM görüntüleri

CC-229 kodlu çalışmada CC-227’den alınan olumlu sonuçlar doğrultusunda aynı yöntem ile HNIW ve TNT girdi bileşenleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon sonunda elde edilen ürünün XRD deseni girdi bileşenleri ve karışımına kıyasla Şekil 5.17’de paylaşılmıştır. Girdi bileşenlerinin kaybolan pikleri “*” ile, oluşan yeni pikler ise ok ile işaretlenmiştir. Desenler incelendiğinde $8,74^\circ$, $9,47^\circ$, $10,61^\circ$, $11,34^\circ$, $14,59^\circ$, $20,19^\circ$, $22,62^\circ$ ve $29,04^\circ$ pozisyonlarında ve yeni pikler gözlenmektedir. $11,99^\circ$, $13,86^\circ$ ve $27,90^\circ$ pozisyonlarındaki piklerin ise beta-HNIW’nin bir miktarının alfa-HNIW’e dönüşmesinden kaynaklı olduğu değerlendirilmektedir. Elde edilen üründen alfa-HNIW’nin uzaklaştırılabilmesi için etanol içerikli farklı çözücü kompozisyonlarında yıkama yapılabileceği değerlendirilmiştir. CC-229 için alınmış olan SEM görüntüleri girdi bileşenlerine kıyasla Şekil 5.18’de verilmiştir. TNT iğne yapılı karakter ve HNIW çubuk benzeri yapılar gösterirken CC-229 HNIW/TNT kokristalleri tamamen farklı bir morfoloji göstererek prizmatik yapıdadır (Yang vd. 2013). CC-229 için ölçek büyütme çalışmaları CC-253 kodlu çalışmada

gerçekleştirilmiş ileri karakterizasyon çalışmaları CC-253 kristalizasyonundan elde edilen kokristaller için yürütülmüştür.

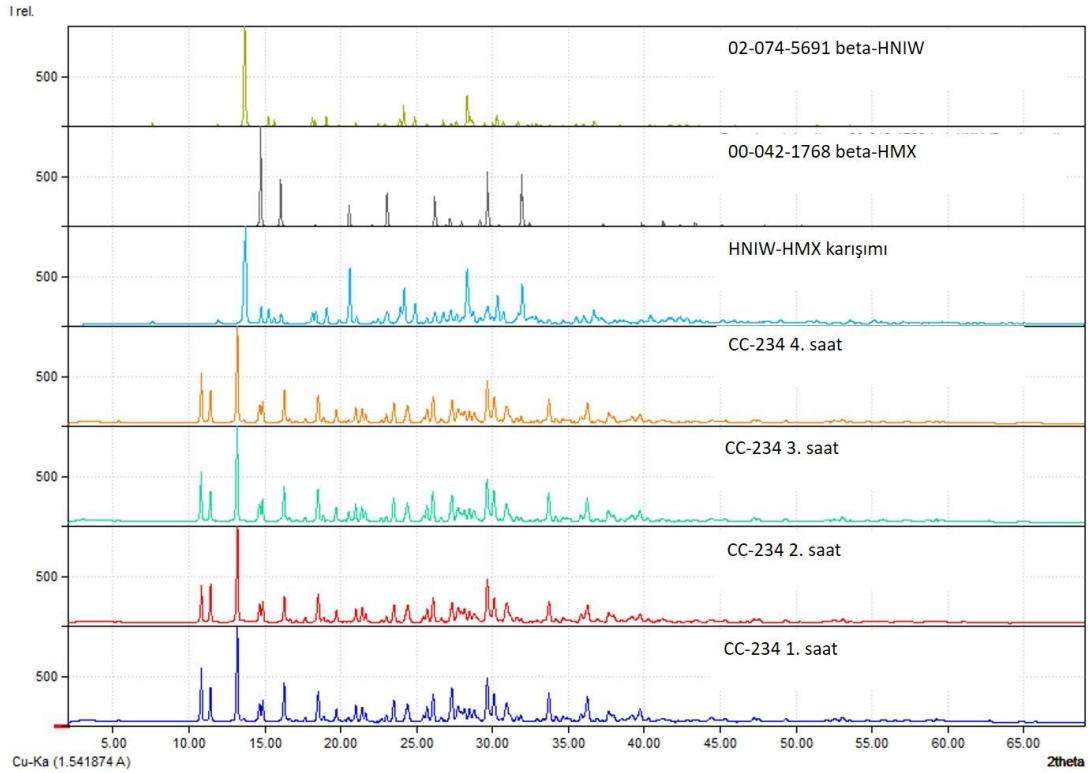


Şekil 5.17 CC-229, girdi bileşenleri, karışımı ve alfa-HNIW için XRD desenleri



Şekil 5.18 CC-229 için elde edilen SEM görüntüleri

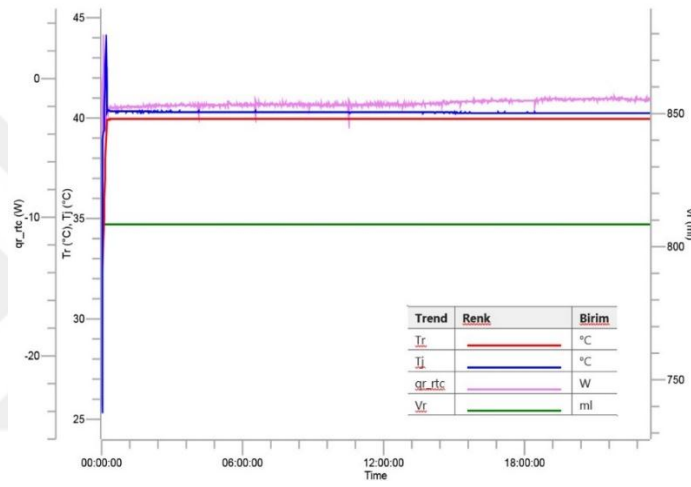
CC-234 kodlu çalışmada CC-228 kodlu çalışmada gerçekleştirilen kokristalizasyon çalışması literatürde çalışmalar değerlendirildiğinde yeni ve hızlı bir yöntem sayılabilecek ultrasonik destekli çözelti ortamında kokristalizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. CC-234 kristalizasyonu sırasında alınan numuneler ile gerçekleştirilen XRD analizlerinden elde edilen desenler Şekil 5.19’da paylaşılmıştır. İlgili desenler incelendiğinde ve yukarıda verilen çalışmalarda elde edilen kokristallerin XRD analizleri ile karşılaştırıldığında ilk 1 saatin içinde tüm yapının HNIW/HMX kokristallerine dönüştüğü, sonrasında işleme devam edildiğinde de bu yapıyı 4 saat sonunda bile koruduğu gözlenmiştir. İlgili çalışmada tüm bileşenlerin kokristal yapısına hangi dakikada geçtiğinin belirlenmesi ve ileri karakterizasyon çalışmalarının yürütülebilmesi aynı zamanda tekrarlanabilirliğinin ortaya konulması için ilgili çalışma CC-237 koduyla tekrarlanmış, çalışma detayları aşağıda paylaşılmıştır.



Şekil 5.19 CC-234 kristalizasyonu için gerçekleştirilen XRD analizleri desenleri

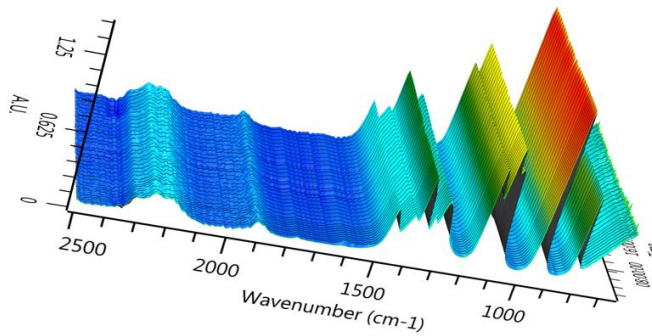
CC-236 kodlu çalışmada CC-228 kodlu çalışma referans alınarak ölçek büyütme gerçekleştirilerek az çözünür bileşiklerin çözelti ortamında kokristalizasyonu gerçekleştirilmiş, kristalizasyon sırasında numune çekilerek XRD analizleri yürütülmüş

ayrıca 32 saat süreli kristalizasyon sırasında RC1, FBRM, PVM ve ReactIR ile sürekli olarak veri toplanmıştır. CC-236 kristalizasyonu sırasında toplanan kalorimetrik RC1 verisi Şekil 5.20’de verilmiştir. “Tr” reaktör iç sıcaklığını, “Tj” ceket sıcaklığını, “Vr” reaktör içerisindeki sıvı miktarını göstermektedir. Grafikte verilen qr_rtc değeri ise kalorimetrik ölçümü ifade etmektedir. qr_rtc değerinin integrali alınarak açığa çıkan enerji ya da alınan enerji belirlenebilmektedir. Kokristalizasyonun uzun bir sürede ve yavaş bir şekilde gerçekleşmesi kalorimetrik olarak anlamlı bir veri üretilmesinin önüne geçmiştir.



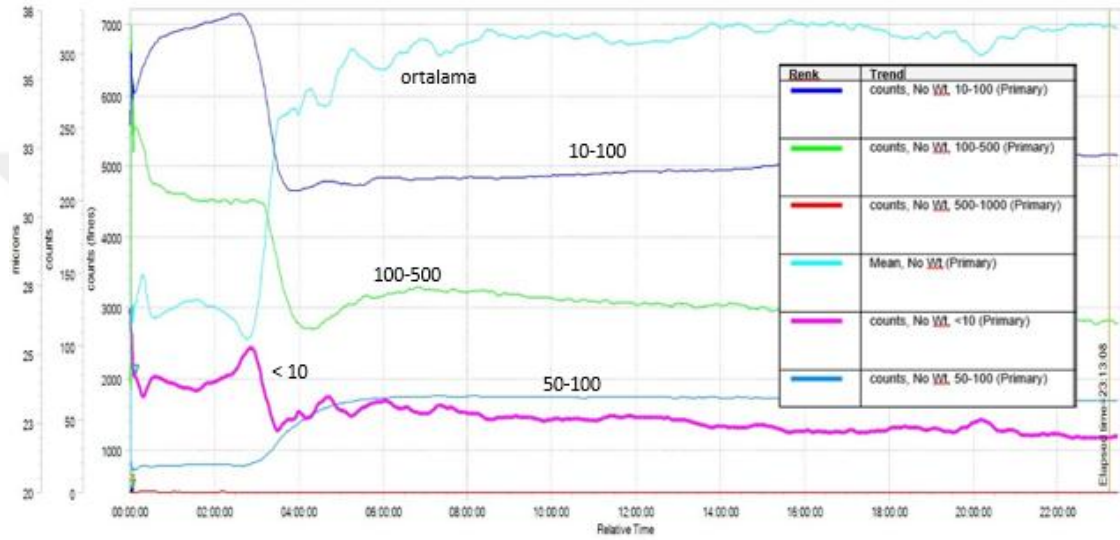
Şekil 5.20 CC-236 kristalizasyon çalışmasından toplanan kalorimetrik veri

CC-236 kristalizasyon çalışmaları sırasında iki dakikada bir olacak şekilde React IR ile toplanmış olan FTIR verisine ait üç boyutlu grafik Şekil 5.21’de paylaşılmıştır. Kristalizasyon sırasında sürekli olarak çözeltide ve süspansiyonda benzer kompozisyon bulunduğu için FTIR verisinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

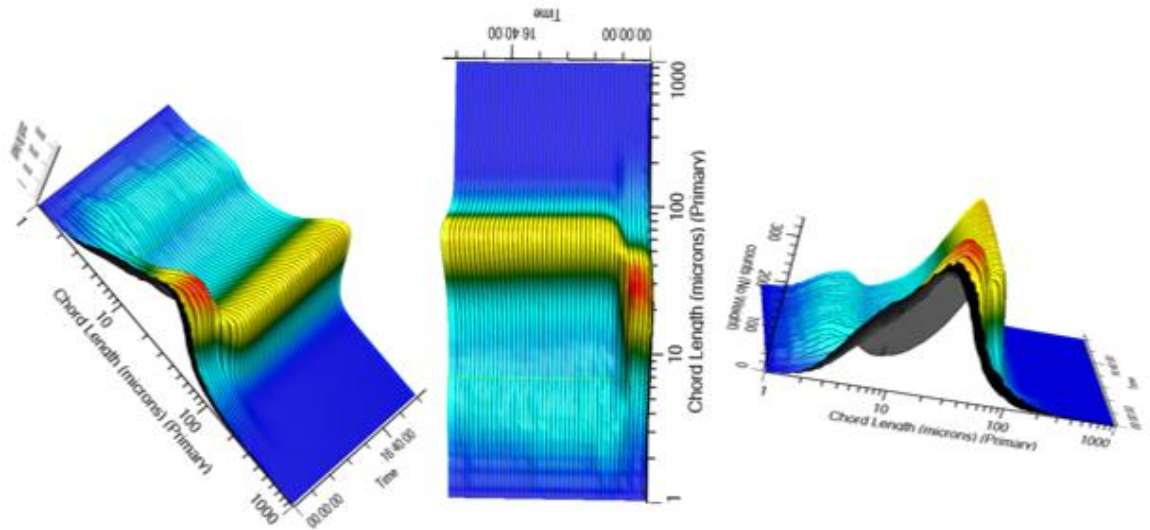


Şekil 5.21 CC-236 kristalizasyonu sırasında toplanan ReactIR verisi

CC-236 kristalizasyonu sırasında FBRM ile 2 dakikada bir olacak şekilde veri toplanmış, 10 μm altından küçük parçacıklar, 10-100 μm arasındaki parçacıklar, 100-500 μm arasındaki parçacıklar ve 500-1000 μm arasındaki parçacıkların sayıları ve ortalama değer üzerinden elde edilen değişimler Şekil 5.22’de paylaşılmıştır. Kristalizasyon süresi boyunca alınan verilerin 3 boyutlu grafiği ise Şekil 5.23’te paylaşılmıştır.

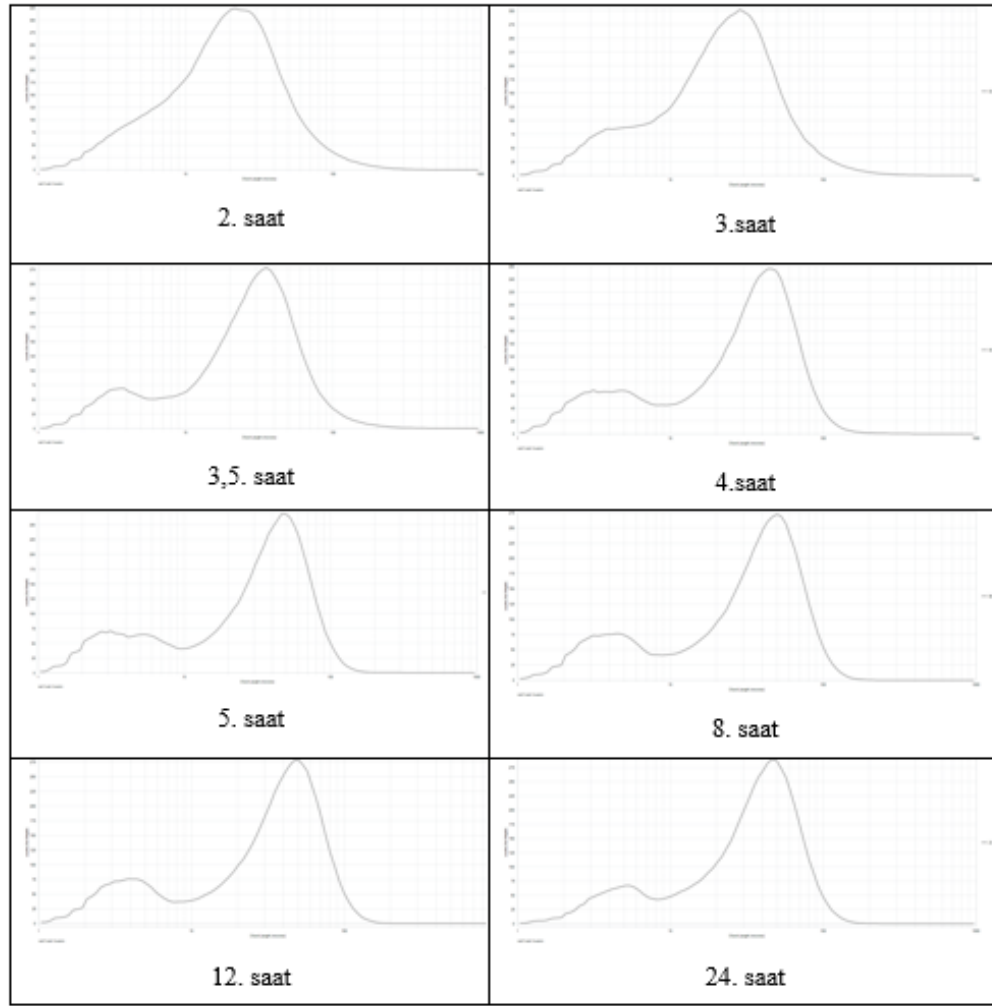


Şekil 5.22 CC-236 kristalizasyonu sırasında toplanmış olan FBRM verisi



Şekil 5.23 CC-236 kristalizasyonundan elde edilen FBRM verisi üç boyutlu görünümü

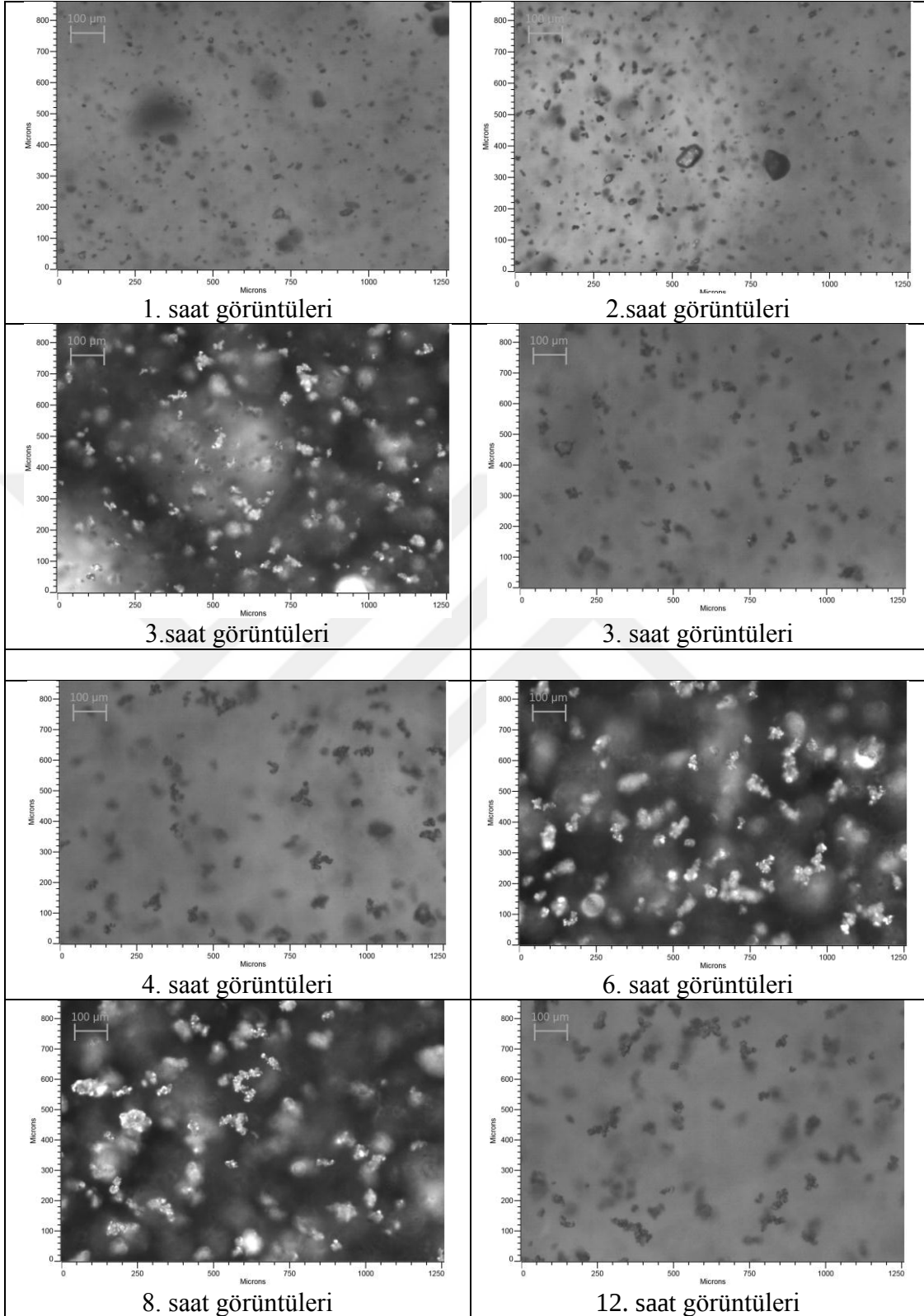
CC-236 için FBRM verisi incelendiğinde ikinci saate kadar olan süreçte girdi bileşenlerinin aglomere parçacıklarının dağılmasına bağlı olarak küçük parçacık boyutuna sahip taneciklerinin arttığı görülmektedir. Üçüncü saat civarında trend izlendiğinde keskin bir değişim olduğu gözlenmektedir. Kokristalizasyonun başlamasıyla birlikte 50-100 μm arasındaki parçacıkların sayısının hızlı bir şekilde arttığı, diğer takip edilen parçacık boyutlarının hızlı bir şekilde düştüğü ve bunlara bağlı olarak ortalama parçacık boyutu trendinin keskin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu trendlerdeki keskin değişimin 6. saate kadar devam ettiği gözlenmektedir. Bu durum kokristalizasyonun büyük oranda 3-6 saatleri arasında hızlı bir şekilde devam ettiğini işaret etmektedir. 6. saatten sonra trendlerde keskin bir değişim olmadığı değerlendirilmiştir. Ortalama parçacık dağılımının farklı saatlerdeki dağılımı Şekil 5.24'te verilmiştir.



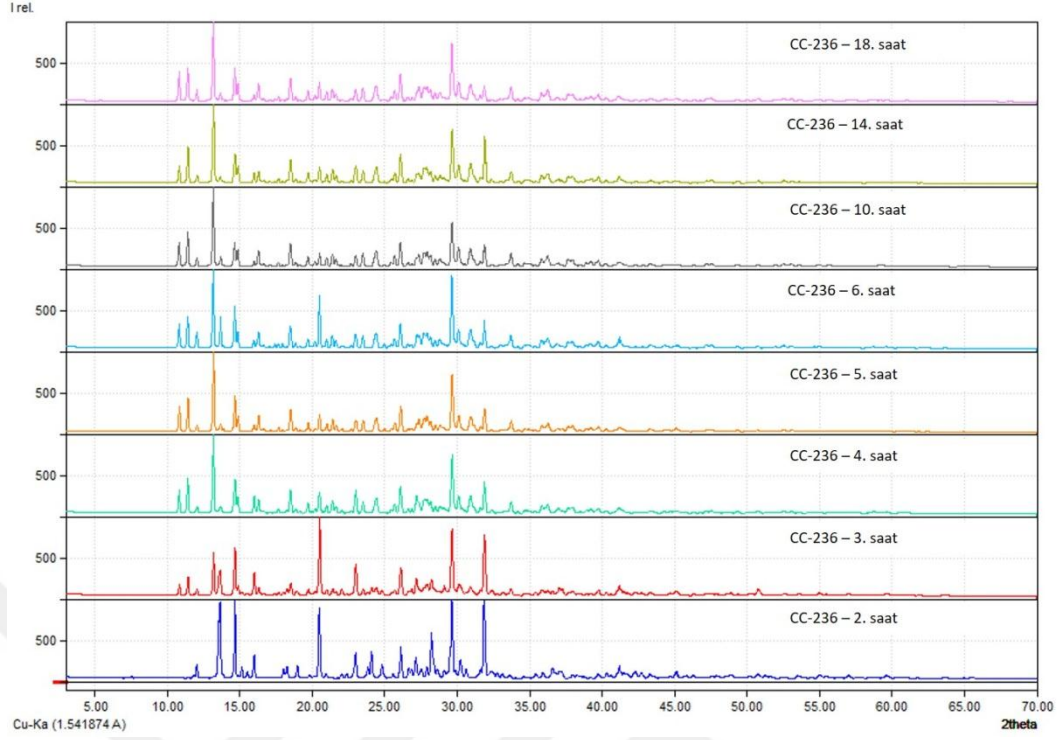
Şekil 5.24 CC-236 kristalizasyonu sırasında farklı zaman dilimlerindeki parçacık dağılım grafikleri

CC-236 kristalizasyonu sırasında kristalizasyon ortamından PVM ile toplanan görüntüler Şekil 5.25'te paylaşılmıştır. Görüntülerde cihazın iki farklı modu kullanılmış, ön ve arka ışık moduyla görüntü toplanmıştır. İlk üç saate kadar olan süreçte düzensiz irili ufaklı kristaller gözlenirken üçüncü saat itibariyle farklı tipte kristallerin oluştuğu görülmektedir. Kristallerin şeklinde gözlenen bu değişim FBRM analizlerindeki keskin değişimle de örtüşmektedir. FBRM analizinde düşüş eğimi gösteren $<10\ \mu\text{m}$ ve $10-100\ \mu\text{m}$ taneciklerindeki kısa süreli yükselişin yeni oluşan kokristallerden kaynaklı olduğu PVM görüntülerinden belirlenmiştir. Sonrasında bu aralıktaki tanecik sayısının tekrar düşmesi ve $50-100$ arasındaki taneciklerin artışı ve ortalama değerdeki artış kokristalizasyonun başlamasıyla yeni oluşan diğer kristaller üzerine eklenerek büyümesi ve çoğunlukla boyuna uzaması ile kaynaklandığı PVM görüntüleri ile ortaya konmuştur. Kokristalizasyonun gerçekleşmesi ve kinetiğinin anlaşılabilmesi için FBRM ve PVM verileri kritik önem taşımakta olup literatürde bulunmayan bu veri ile bu ikili patlayıcı çiftinin bu yöntemle kokristal yapısına geçişinin aydınlanması için kritik önem taşımaktadır.

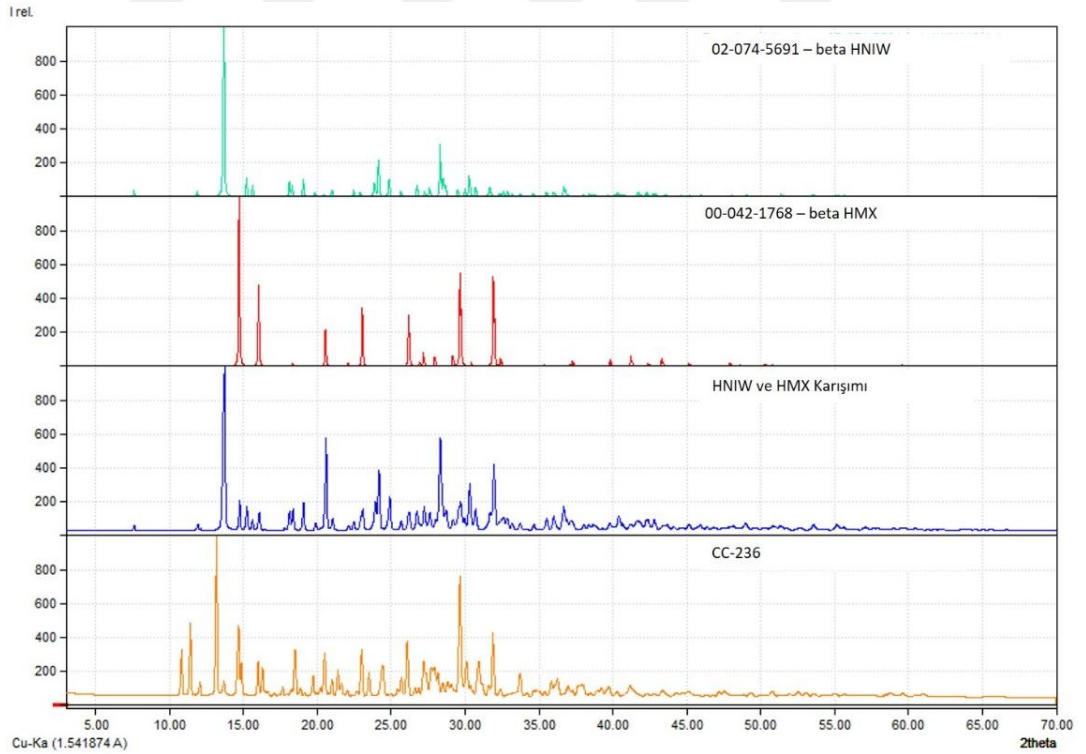
CC-236 kristalizasyonunda 18. saate kadar belirli aralıklarla alınmış numunelerin XRD analizi desenleri Şekil 5.26'da paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde FBRM ve PVM verilerini destekleyecek şekilde 3 saat numunesinde kokristal piklerinin oluşmaya başladığı görülmektedir. Dönüşümün 6-10 saatleri arasında da devam ettiği girdi bileşenlerinin karakteristik piklerindeki değişimden gözlenmektedir. 32. saat sonunda elde edilen son ürünün XRD deseni girdi bileşenleri ve karışımları ile kıyaslanarak Şekil 5.27'de verilmiştir. Desenler incelendiğinde CC-228 kodlu çalışmadaki kokristallerin yapısının aynı şekilde ölçek büyütüldüğünde de elde edilebildiği değerlendirilmiştir. Oluşan yeni pikler ve kaybolan pikler için CC-228'de yapılan yorumlar CC-236 deseni için de geçerlidir.



Şekil 5.25 CC-236 kristalizasyonu sırasında toplanan PVM görüntüleri

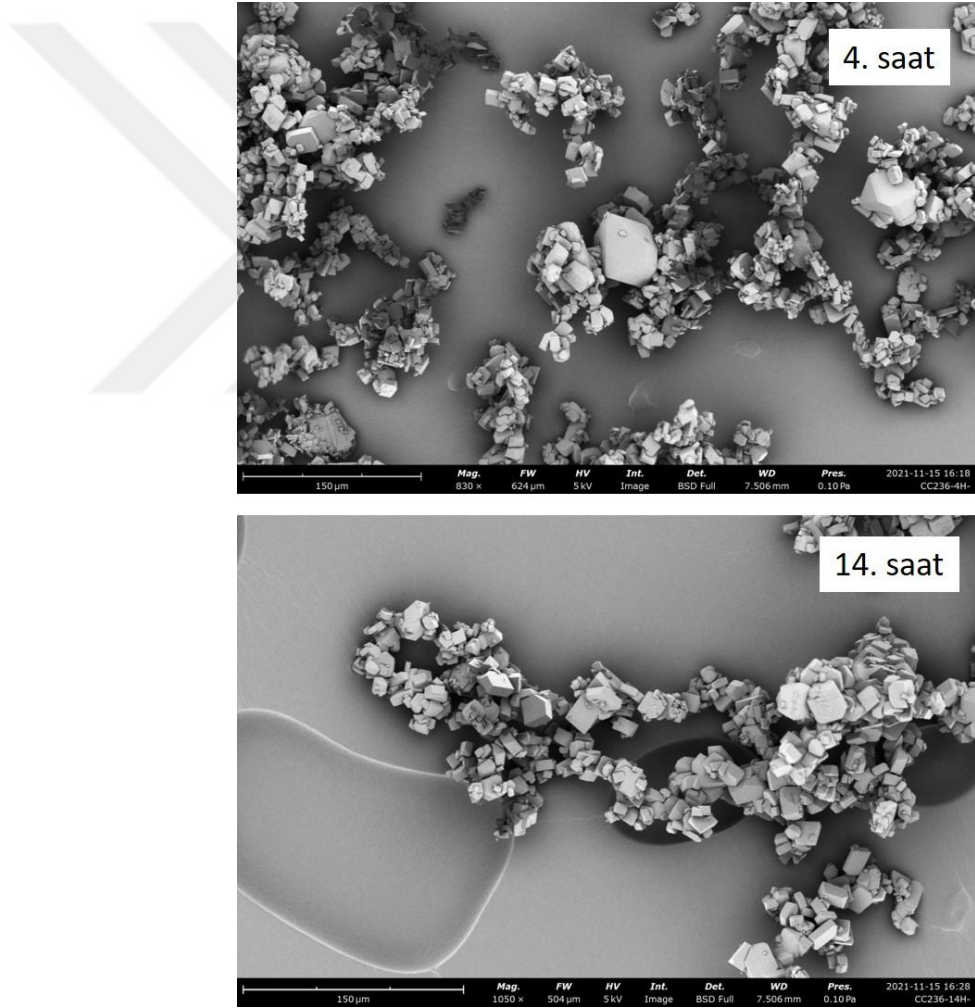


Şekil 5.26 CC-236 kristalizasyonunda farklı sürelerde alınan XRD analizleri



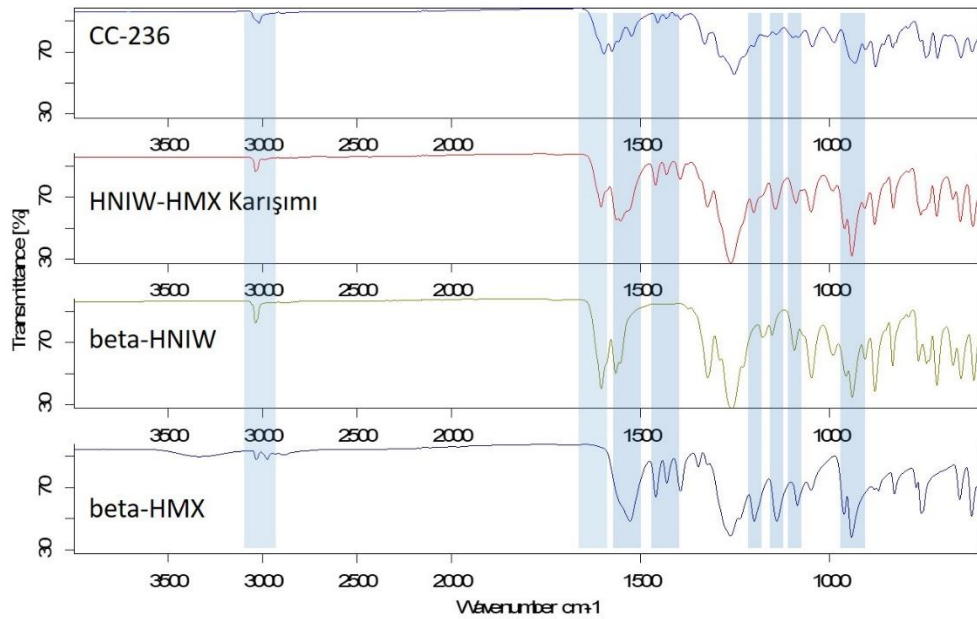
Şekil 5.27 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımları için XRD desenleri

CC-236 için son ürün ve farklı sürelerde alınmış numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 5.28’de paylaşılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde XRD ve PVM verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir. 4. saat görüntüsünde yeni kristal yapılar (HNIW/HMX kokristalleri) gözlenmekte olup aynı zamanda HNIW kristalleri de gözlenmektedir. 14. saat görüntüsü incelendiğinde ise bu yapıların tamamen kaybolduğu ve tek tip kristallerin oluştuğu gözlenmektedir. PVM görüntülerinde gözlenen ve taneciklerin birbirlerinin üstünden oluştuğu yorumu SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Morfolojik açıdan incelendiğinde CC-236 kokristalleri CC-227 ve CC-228 kokristallerine benzer şekilde plaka veya paralel yüzlü yapıdadır.



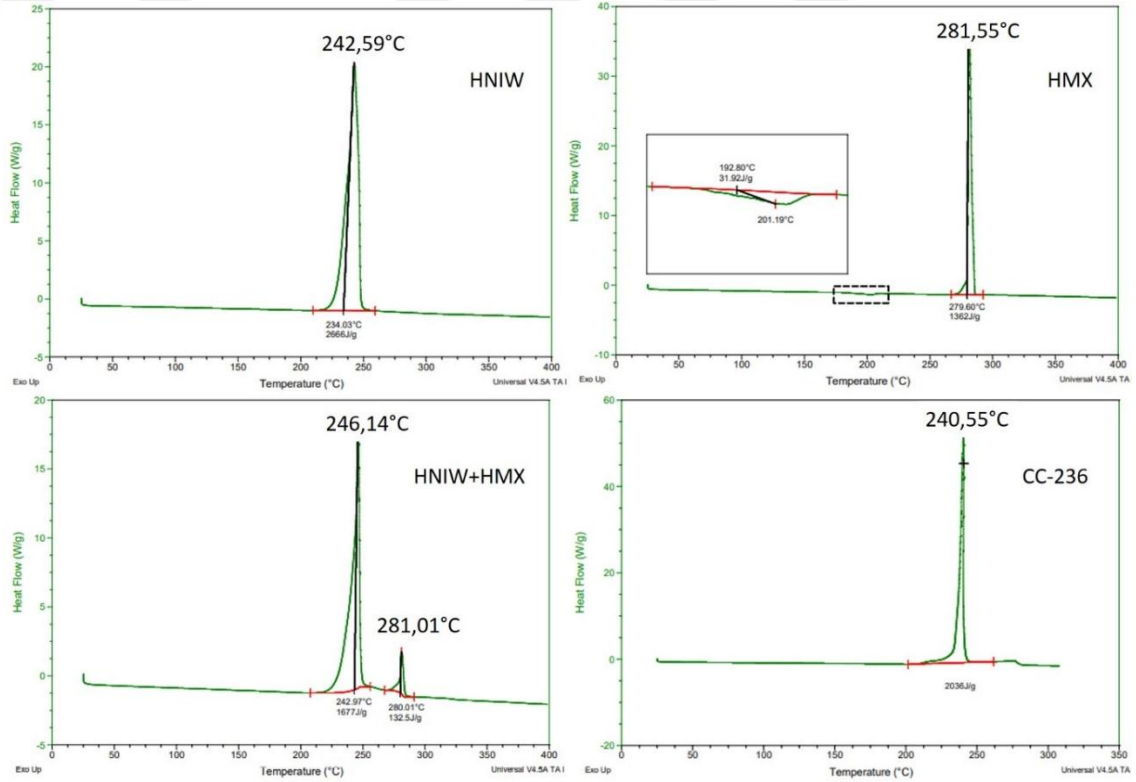
Şekil 5.28 CC-236 için elde edilen SEM görüntüleri

CC-236 için çevrim dışı elde edile FTIR analizi spektrumları girdi bileşenleri ve karışıma kıyasla Şekil 5.29'da paylaşılmıştır. FTIR spektrumları ayrı ayrı ve piklerin pozisyonları işaretlenmiş halde ayrıca EK-2'de verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde kokristal için elde edilen spektrumun girdi bileşenlerinin spektrumları benzerlik gösterdiği ancak bazı piklerde kayma olduğu gözlenmektedir. HNIW için C-H gerilme pikinin yeri 3036 cm^{-1} dalga boyunda, HMX için C-H gerilme piklerinin yeri 3034 ve 2984 cm^{-1} dalga boyunda görülürken, CC-236 için gözlenen bu pik 3017 dalga boyunda gözlenmiştir. Kokristale benzer şekilde karışımda da benzer kayma gözlenmektedir. CC-236'da 1575 cm^{-1} dalga boyunda ve HNIW için 1566 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pikler asimetrik $-\text{NO}_2$ gerilmesi ile ilişkilendirilmiştir. HMX için 1460 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen $-\text{CH}_2$ deformasyonuna ait olduğu değerlendirilen pik CC-236'da 1454 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir. 1431 cm^{-1} dalga boyunda hem HMX hem de CC-236 için diğer bir $-\text{CH}_2$ deformasyonuna ait pikler gözlenmektedir. HMX için 1347 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen asimetrik $-\text{NO}_2$ gerilme pikini CC-236 için 1330 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir. $830\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında C-C gerilimine ait pikler gözlenmiştir. CC-236 için gerçekleştirilen FTIR karşılaştırmaları An ve arkadaşları tarafından 2017'de gerçekleştirilen çalışmalar referans alınarak verilmiştir.



Şekil 5.29 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için FTIR spektrumları

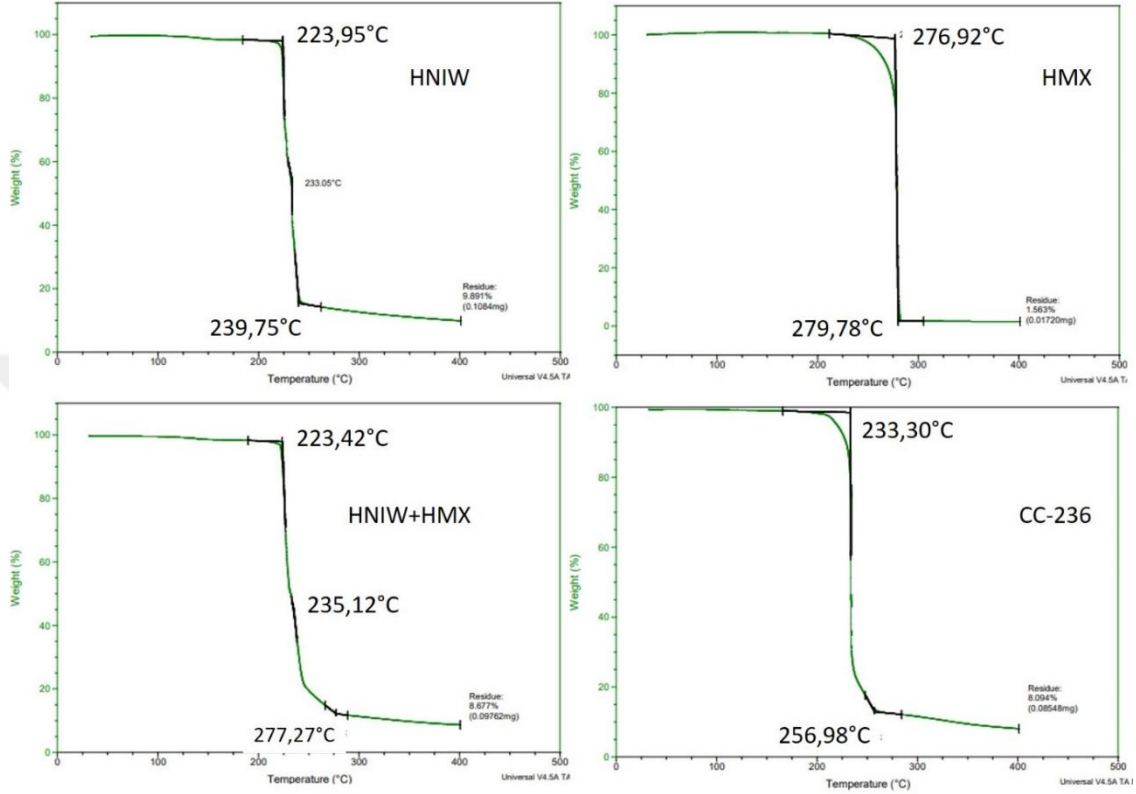
CC-236 için elde edilen son ürün, DSC ve TGA ile termal olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen termogramları girdi bileşenleri ve karışımlarına kıyasla Şekil 5.30'da paylaşılmıştır. DSC termogramında tek bir ekzotermik pik görünmekte olup bu pik bozunma piki olarak değerlendirilmiştir. 240,55°C gözlenen bu pik için açığa çıkan enerji değeri 2036 J/g olarak belirlenmiştir. HNIW-HMX fiziksel karışımı için DSC termogramında HNIW ve HMX için ayrı ayrı bozunma pikleri gözlenirken CC-236 termogramında girdi bileşenlerinde olduğu gibi tek bir bozunma piki gözlenmektedir. Bu sonuç malzemenin özgün bir karakter gösterdiğini ayrıca ortaya koymaktadır. Elde edilen DSC sonuçları 2. Bölüm içerisinde verilen Şekil 2.26'da farklı yöntemle elde edilmiş olan HNIW/TNT kokristalleri ile uyumludur (Anderson vd. 2014)



Şekil 5.30 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için DSC termogramları

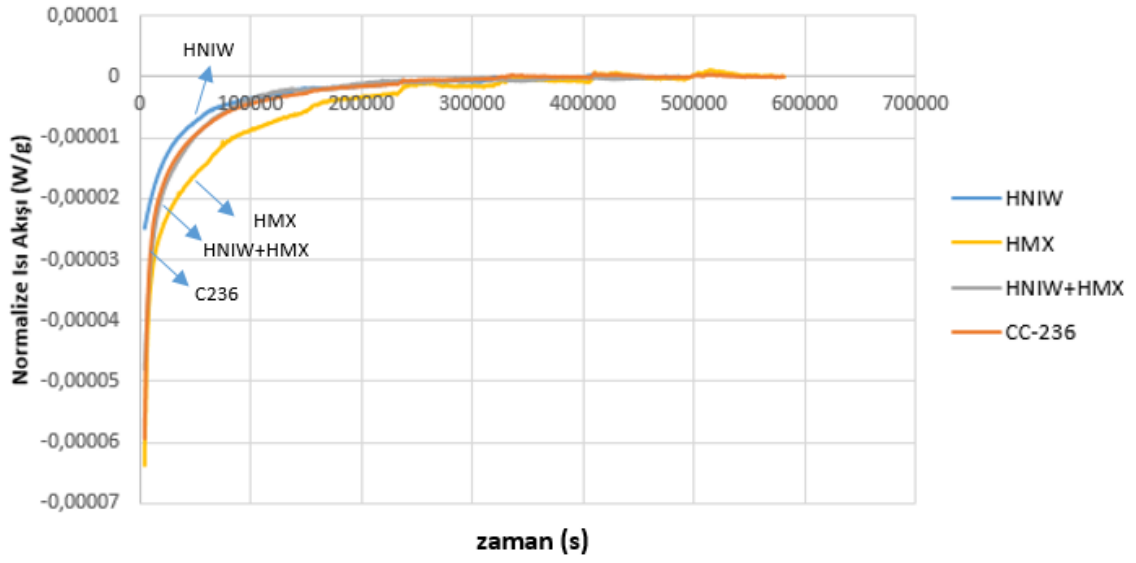
CC-236 girdi bileşenleri ve karışımları için TGA analizlerinden elde edilen termogramları Şekil 5.31'de paylaşılmıştır. Termogramları incelendiğinde karışım halindeki malzemelerin termogramlarında öncelikle HNIW'nin bozunduğu ardından ikinci basamakta 277°C civarında HMX'in bozunmaya başladığı görülmektedir. CC-236 termogramı incelendiğinde ise HNIW ve HMX'in bozunma sıcaklıklarının arasında

bir bozunma başlangıcı gösterdiği ve tek basamaklı bir bozunmaya uğradığı, termal olarak özgün davranışta bulunduğu gözlenmiştir. 400°C sıcaklığa ulaşıldığında ise geriye %8,094 malzeme kaldığı görülmektedir.



Şekil 5.31 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için TGA termogramları

CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için gerçekleştirilen HFC analizlerinde 85°C sıcaklıkta 168 saat tutularak 10 yıllık bir süreye karşılık gelen termal davranış simüle edilmiştir. Analizlerden elde edilen normalize ısı akışı grafikleri Şekil 5.32’de paylaşılmıştır. Elde edilen grafikler incelendiğinde girdi bileşenlerinde olduğu gibi CC-236 kodlu HNIW/HMX kokristallerinin termal olarak kararlı olduğu, maruz kaldığı sıcaklık ve süre boyunca herhangi bir faz değişimi, bozunma, reaksiyona girme gibi bir davranış göstermediği belirlenmiştir. CC-236 kodlu örnek için normalize ısı değeri test süresi sonunda -1,4956 J/g olarak belirlenmiştir. Bu değer HNIW için -5,202 J/g, HMX için -2,5202 J/g, HNIW-HMX fiziksel karışımı içi ise -5,0788 J/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.32 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için ısı akışı eğrileri

CC-236, girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerinin karışımına ait vakum termal kararlılığı test sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde CC-236 kodlu HNIW/HMX kokristallerinin vakum termal kararlılığının HNIW, HMX ve karışımlarına kıyasla çok daha yüksek olduğu değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.2 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için vakum termal kararlılığı sonuçları

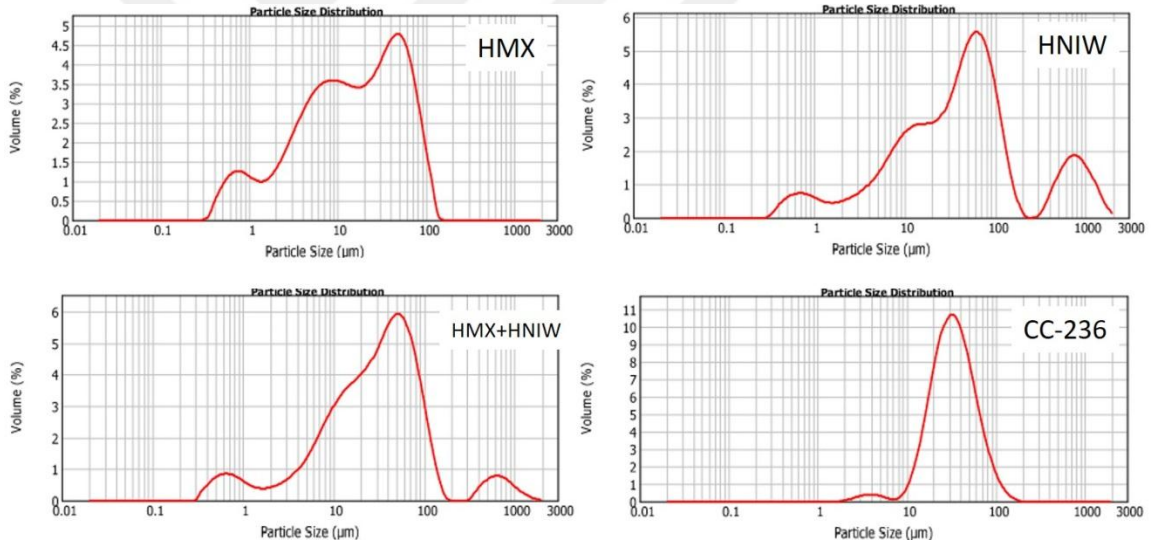
	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-236
Vakum termal kararlılık, cm ³ /g	0,813	0,198	1,002	0,080

CC-236, girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerinin karışımı için gerçekleştirilen parçacık boyut dağılımı analizlerine ait sonuçlar d(0.5) değeri yönünden Çizelge 5.3’te, parçacık boyut dağılımı grafikleri ise Şekil 5.33’te paylaşılmıştır. Analiz raporları EK-6’da verilmiştir. Parçacık boyut dağılımı grafikleri incelendiğinde hem HMX’in hem de HNIW’nin çok tepeli parçacık boyutuna sahip olduğu görülmektedir. HMX’te parçacıklar ortalama olarak 0,5 µm ve 100 µm aralığında dağılırken, HNIW dağılımı 1000 µm’nin üzerine çıkmaktadır. HNIW için yüksek parçacıkların aglomerasyon nedeniyle oluşmuş olabileceği değerlendirilmiştir. CC-236 için elde edilen dağılım

incelendiğinde HNIW-HMX karışım dağılımından farklı olarak tek tepeli denilebilecek bir dağılım görülmektedir. CC-236 girdi bileşenleri ve karışımlarına kıyasla özgün bir parçacık boyut dağılımı göstermektedir.

Çizelge 5.3 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için ortalama parçacık boyutu değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-236
Ortalama parçacık boyutu d(0,5), μm	42,696	14,80	30,914	32,454



Şekil 5.33 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılımı grafikleri

CC-236, girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerinin karışımına ait gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 5.4’te verilmiştir. Yoğunluk testleri raporları EK-5’te paylaşılmıştır. Elde edilen kokristallerin yoğunluk değeri HNIW yoğunluk değerine daha yakın olarak belirlenmiştir. Karışıma kıyasla daha düşük yoğunluğa sahip olması karışımındaki HNIW’nin molar olarak ve buna bağlı kütlece daha yüksek miktarda olmasıyla ilişkilendirilmiştir.

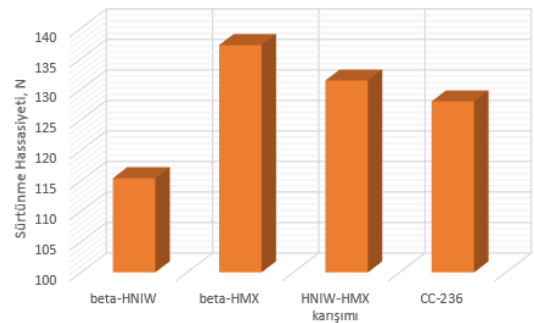
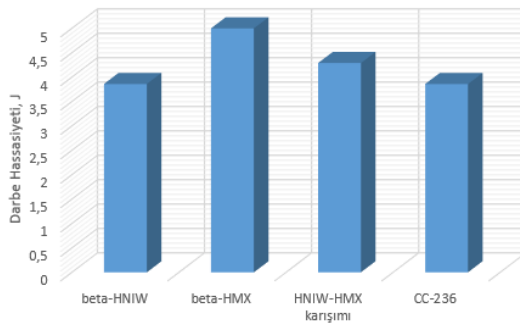
Çizelge 5.4 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için gerçek yoğunluk değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-236
Yoğunluk, g/cm ³	1,9718	1,8828	1,9374	1,9204

CC-236 için darbe sürtünme hassasiyeti değerleri girdi bileşenlerine ve karışıma kıyasla Çizelge 5.5'te paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçların grafiksel olarak Şekil 5.34'te gösterilmiştir. Darbe hassasiyeti ölçümleri %35 nem ve 22°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bruceton yöntemiyle gerçekleştirilen testler için deney raporları darbe hassasiyeti için EK-4'te, sürtünme hassasiyeti için ise EK-5'te paylaşılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde CC-236 HNIW/HMX kokristalleri darbe hassasiyeti yönünden HNIW ile aynı değere sahip olduğu, sürtünme hassasiyet değeri incelendiğinde ise CC-236 HNIW'ye kıyasla daha düşük sürtünme hassasiyeti gösterdiği değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.5 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe- sürtünme hassasiyeti değerleri

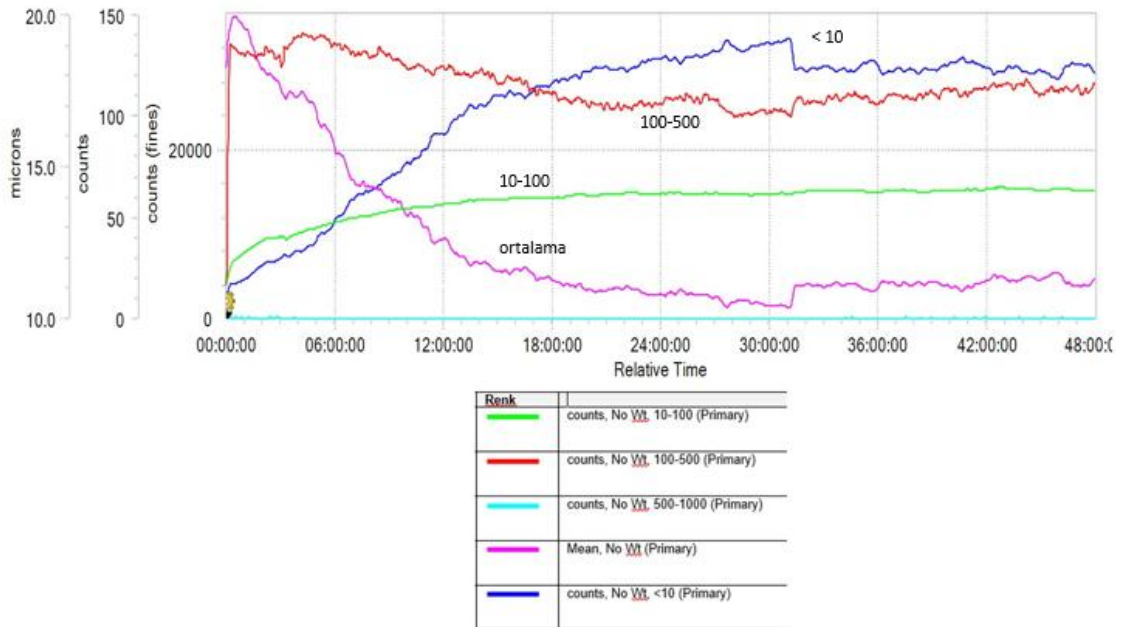
	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-236
Darbe Hassasiyeti, J	3,86	5,00	4,29	3,86
Sürtünme Hassasiyeti, N	115,43	137,23	131,43	128,00



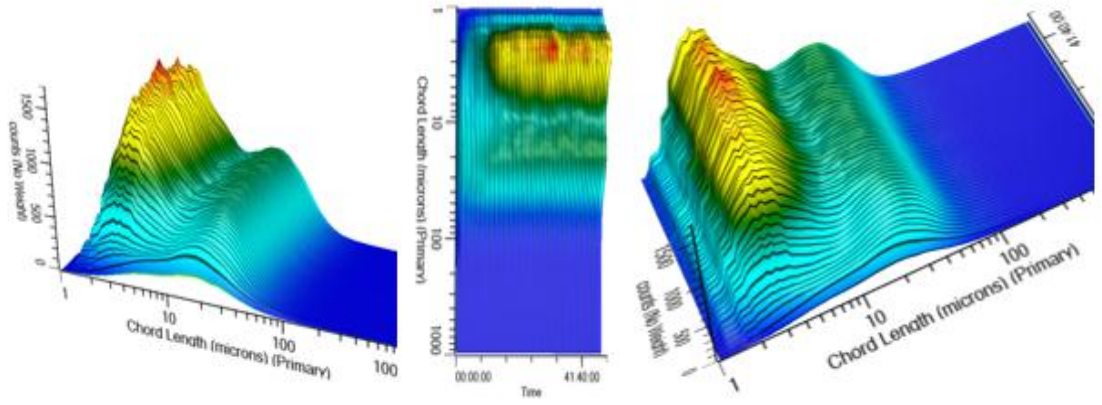
Şekil 5.34 CC-236, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe- sürtünme hassasiyeti değerleri için oluşturulan grafikler

CC-236-OS kodlu çalışmada dönüşüm üzerindeki etkisinin ve tanecik boyutuna etkisinin incelenmesi için 40°C’de gerçekleştirilen çalışma 21°C sıcaklıkta tekrarlanmıştır. Kristalizasyon süresi boyunca RC1, FBRM ve PVM ile veri toplanmış, belirli periyotlarla çekilen numunelere XRD analizleri uygulanmıştır. Kristalizasyon sırasında RC1 üzerinden toplanan veri CC-236’ya benzer şekilde elde edilmiş, bu nedenle ilgili çalışma için paylaşılmamıştır.

Kristalizasyon süresi boyunca FBRM ile 2 dakikada bir olacak şekilde veri toplanmış, 10 µm altında küçük parçacıklar, 10-100 µm arasındaki parçacıklar, 100-500 µm arasındaki parçacıklar ve 500-1000 µm arasındaki parçacıkların sayıları ve ortalama değer üzerinden elde edilen değişimler Şekil 5.35’te paylaşılmıştır. Kristalizasyon süresi boyunca alınan verilerin 3 boyutlu grafiği ise Şekil 5.36’da paylaşılmıştır. FBRM verileri incelendiğinde ilk saatten itibaren yaklaşık 18. saate kadar 10 µm altında küçük parçacıkların sayısının lineer bir şekilde arttığı ve buna bağlı olarak ortalama parçacık boyutunun düştüğü gözlenmektedir.

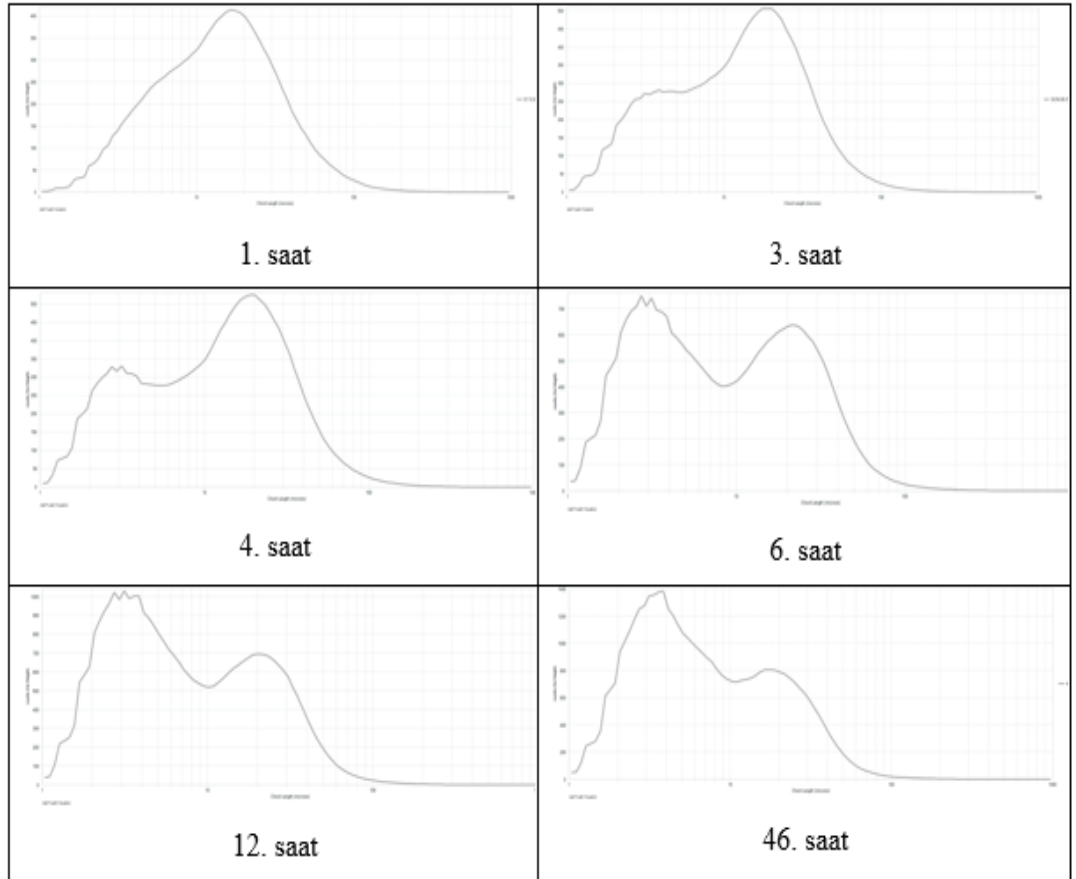


Şekil 5.35 CC-236OS kristalizasyonundan toplanan FBRM verileri



Şekil 5.36 CC-236OS kristalizasyonundan toplanan FBRM verilerinin üç boyutlu görünümü

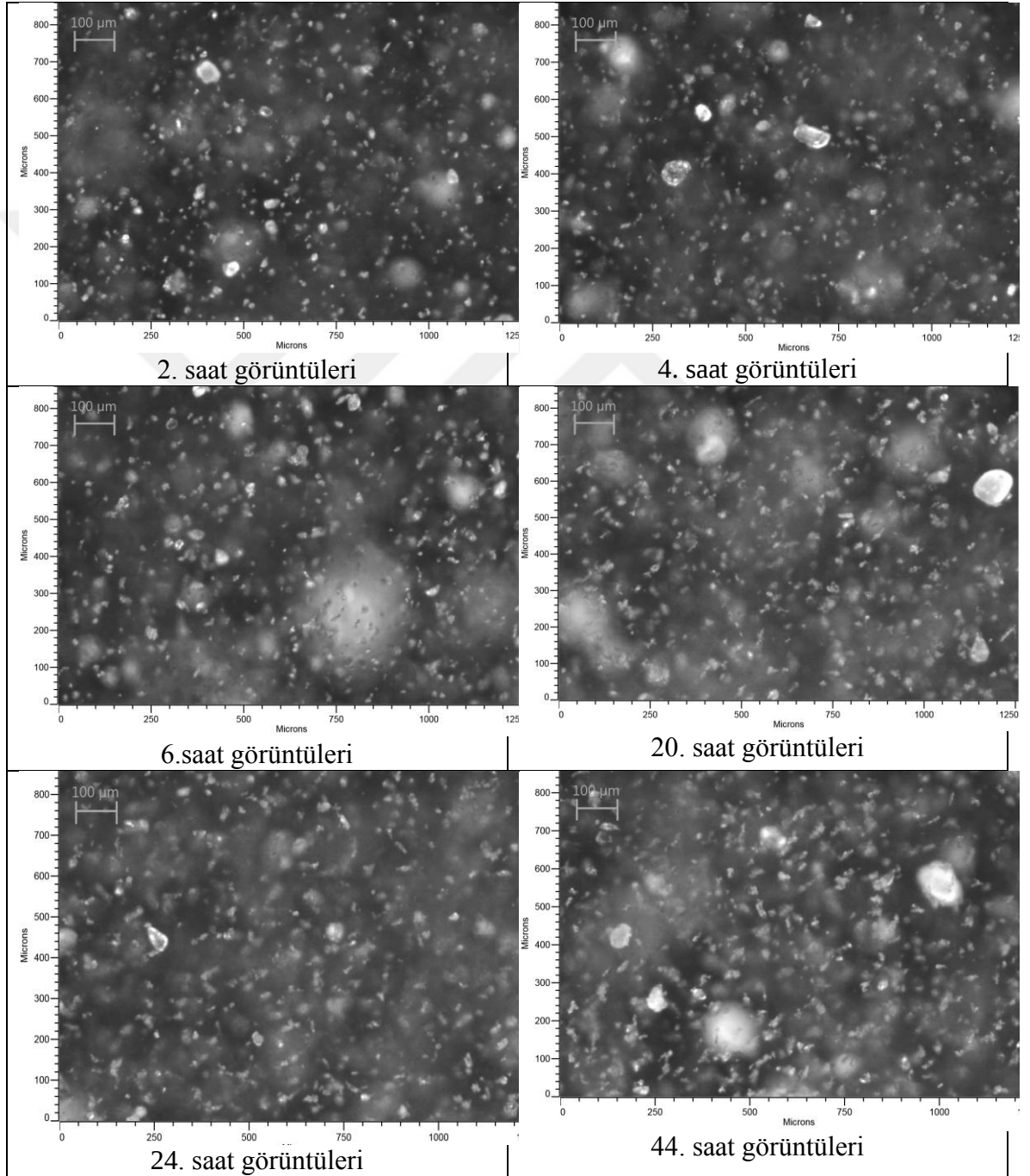
CC-236OS kristalizasyonu sırasında FBRM ile toplanan ortalama parçacık dağılımının farklı saatlerdeki dağılımı Şekil 5.37’de verilmiştir.



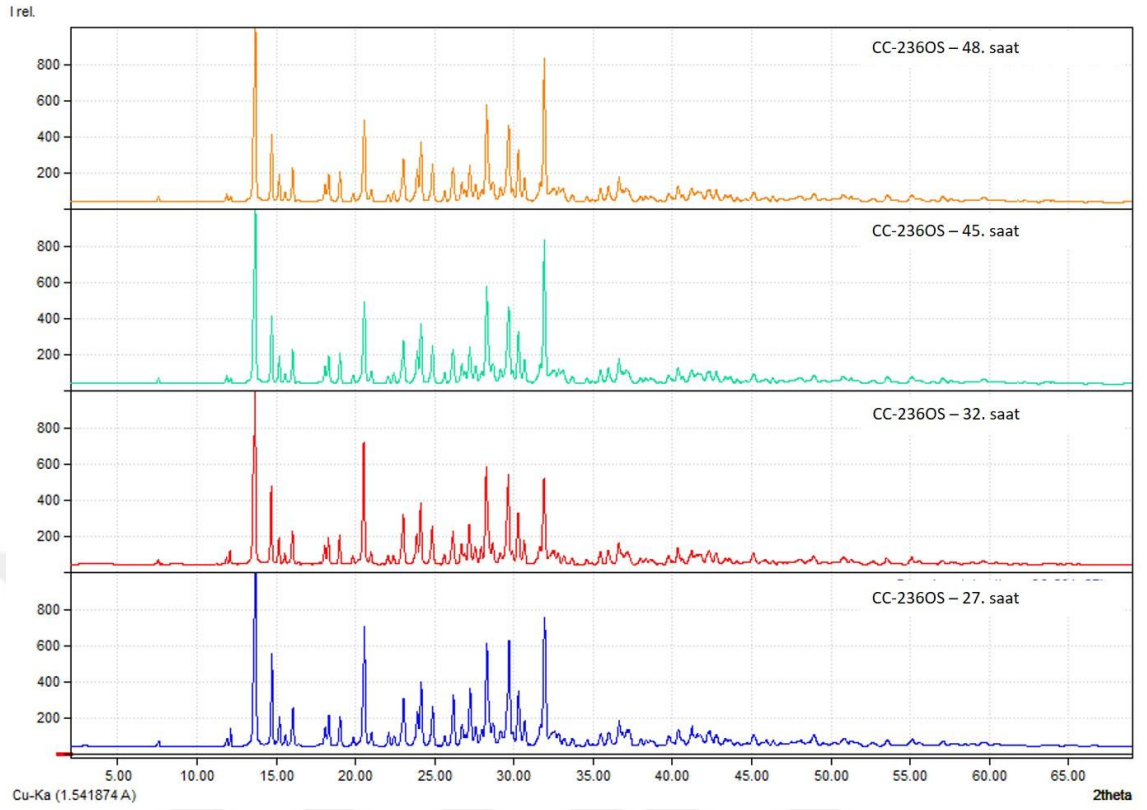
Şekil 5.37 CC-236OS kristalizasyonu sırasında FBRM ile toplanan ortalama parçacık dağılımları

CC-236OS kristalizasyonu sırasında toplanan PVM görüntülerinden farklı süreler için seçilen görüntüler Şekil 5.38’de verilmiştir.

CC-236OS kodlu çalışma için 27, 32, 45 ve 48. saatlerde alınan numunelerin XRD desenleri Şekil 5.39’da paylaşılmıştır.



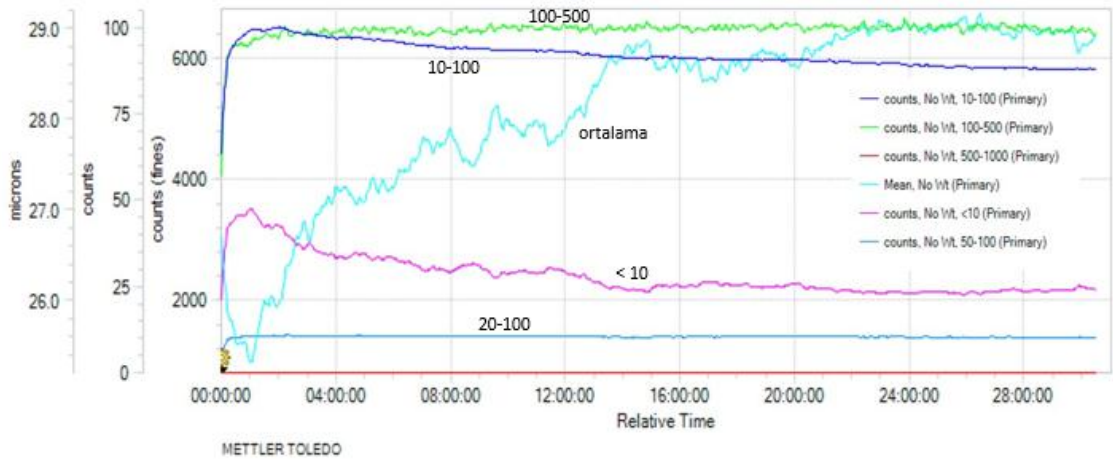
Şekil 5.38 CC-236OS kristalizasyonu sırasında toplanan PVM görüntüleri



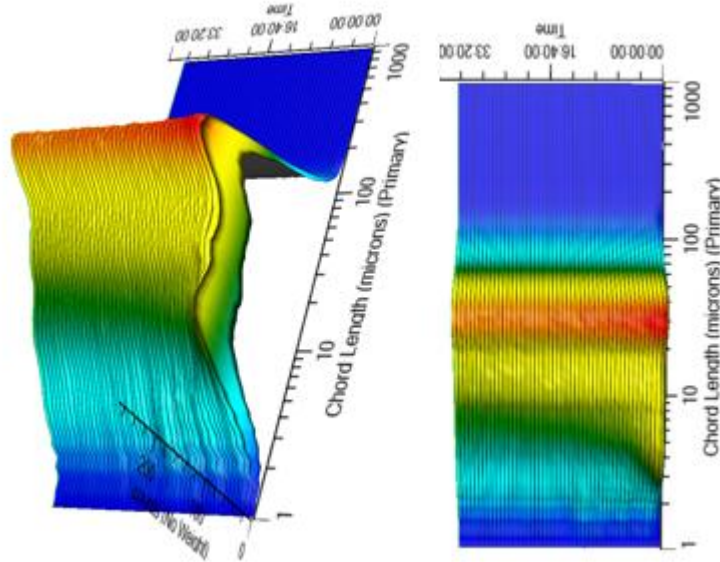
Şekil 5.39 CC-236OS için XRD analizi desenleri

CC-236OS kodlu çalışma için XRD verileri ve PVM görüntüleri incelendiğinde herhangi bir kokristalizasyon gerçekleşmediği, süspansiyon ortamında sürekli olarak HNIW ve HMX taneciklerinin bulunduğu gözlenmektedir. FBRM verisinde gözlenen değişimlerin ise yalnızca aglomere parçacıkların dağılması karıştırma etkisi ile tanecik boyutunda azalma ile farklılaştığı değerlendirilmiştir.

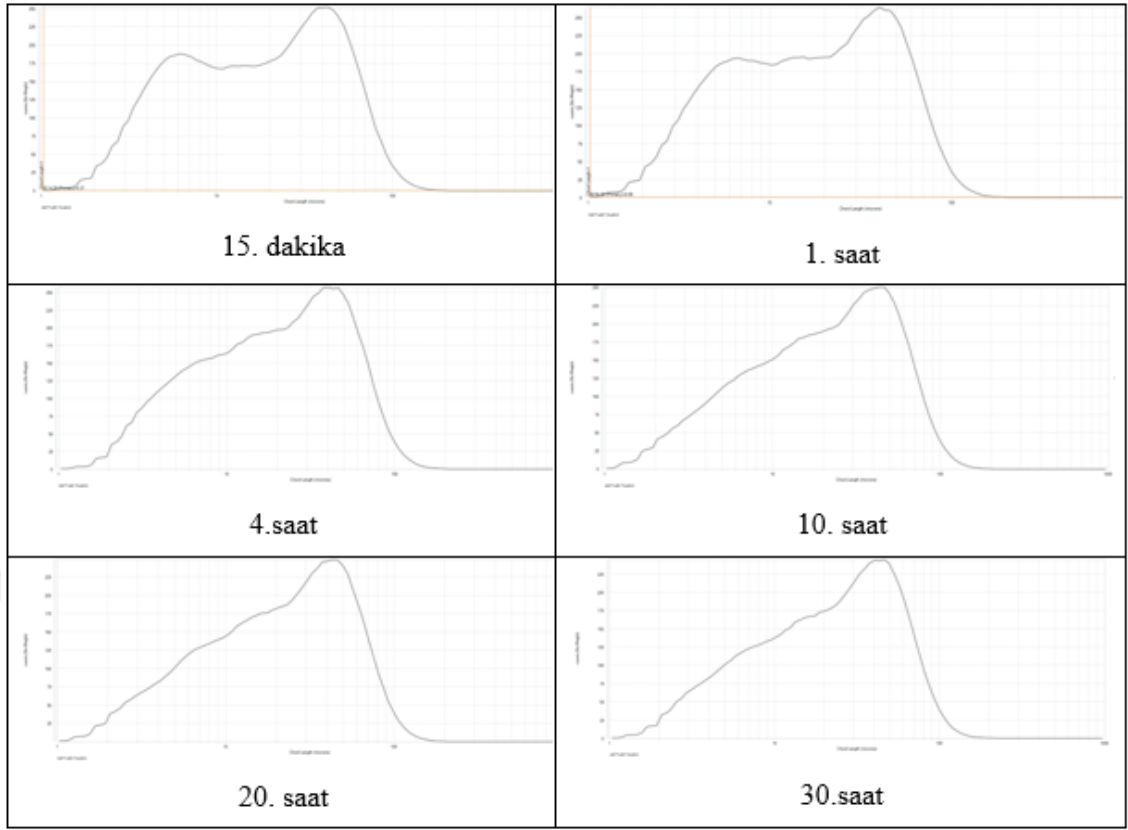
CC-236-USM kodlu çalışmada **CC-236** kodlu çalışmadaki aynı oranlar kullanılarak tekrarlanmış, süspansiyon reaktör içerisine alınmadan **CC-234** kullanılan ultrasonik yöntemle yalnızca 15 dakika kadar sonike edildikten sonra reaktör içerisine alınmıştır. Reaktör içerisinde kristalizasyon devam ettirilirken FBRM, PVM ve RC1 ile veri toplanmıştır. FBRM verilerimden elde edilen değişim trendi Şekil 5.40'ta, üç boyutlu görünümü ise Şekil 5.41'de paylaşılmıştır. FBRM verisi incelendiğinde 10 µm altı taneciklerin sayısının ve 10-100 µm taneciklerin sayısının azaldığı buna karşın ortalama dağılımın şiddetli bir şekilde arttığı görülmektedir. Ortalama parçacık boyutlarının kristalizasyonun farklı sürelerindeki dağılımı Şekil 5.42'de paylaşılmıştır.



Şekil 5.40 CC-236USM kristalizasyonu sırasında toplanan FBRM verisi

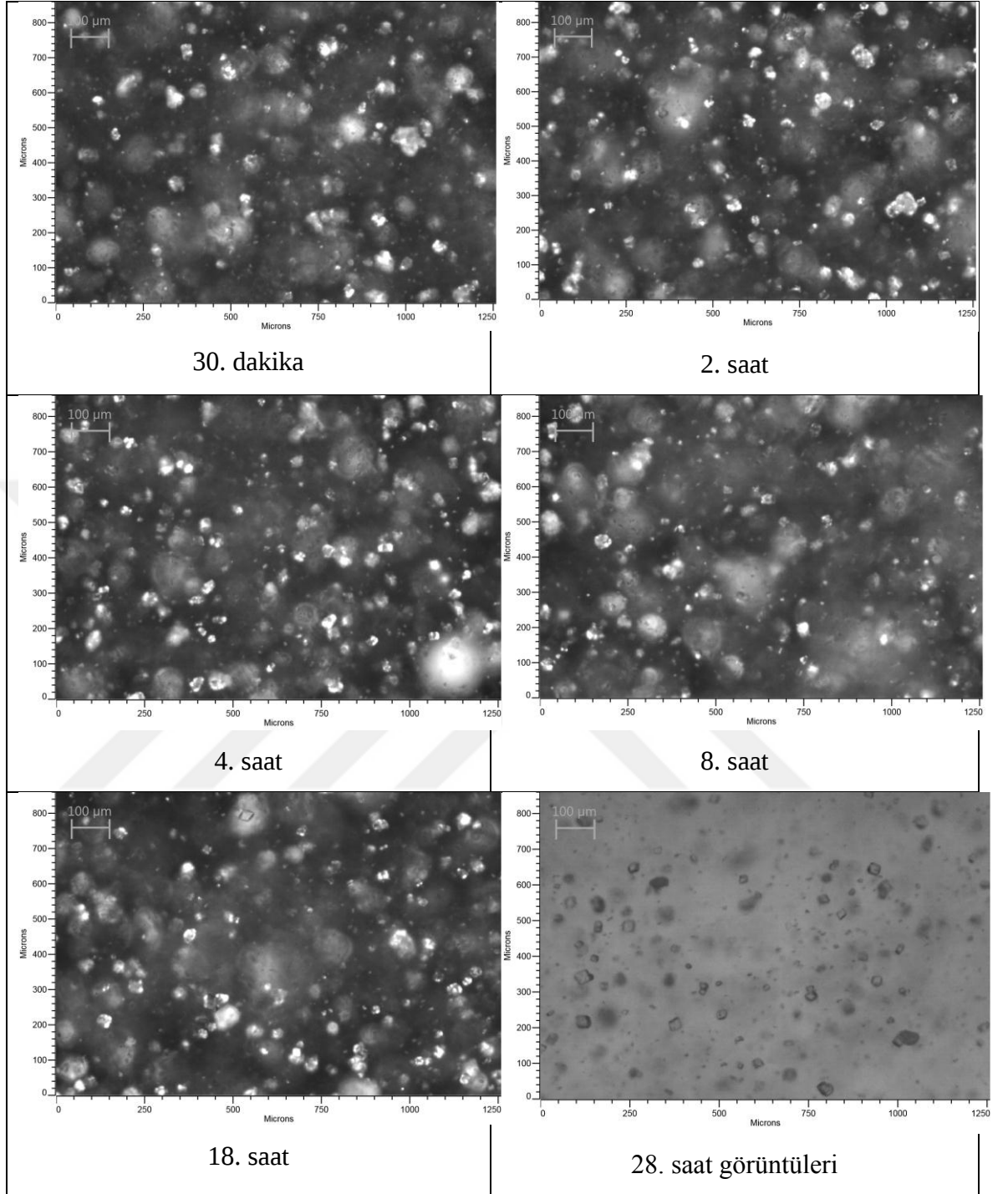


Şekil 5.41 CC-236USM kristalizasyonu sırasında toplanan FBRM verisi için 3 boyutlu grafikler



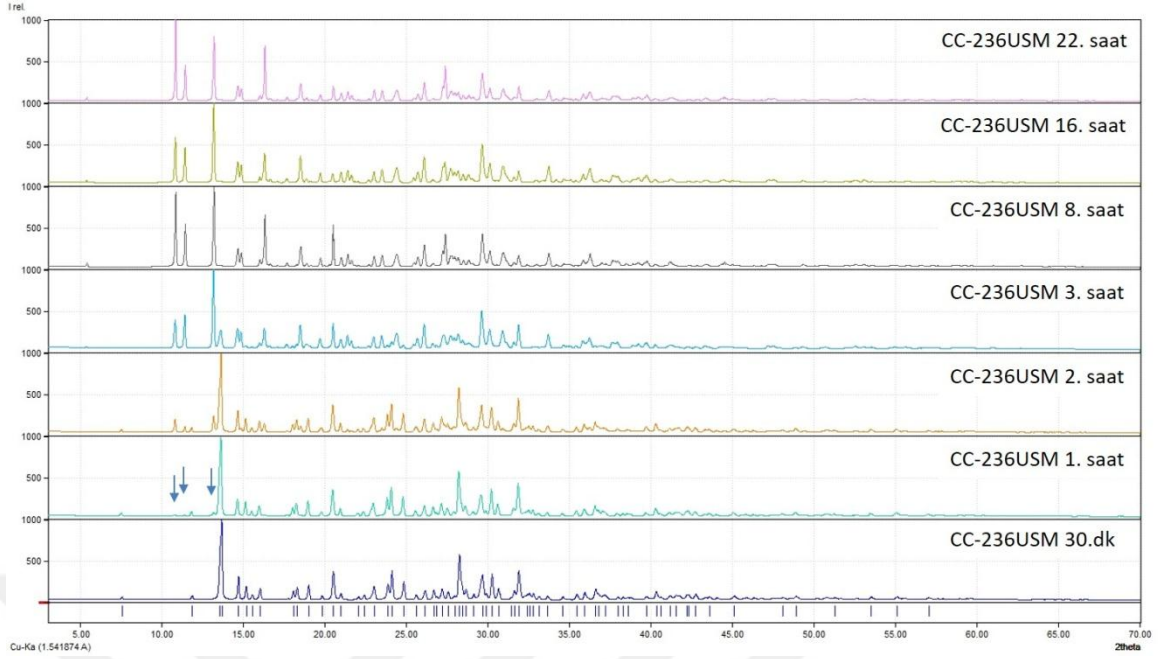
Şekil 5.42 CC-236USM için ortalama parçacık boyutlarının kristalizasyonun farklı sürelerindeki dağılımı

CC-236-USM kristalizasyonu sırasında toplanmış olan PVM görüntüleri Şekil 5.43'te paylaşılmıştır. PVM görüntüleri incelendiğinde ilk 2 saat içerisinde gözlenen taneciklerin şekillerinin 4 saat itibariyle değiştiği ve yeni tipte kristallerin oluştuğu değerlendirilmiştir. 28. saatte alınan yansıma modunda alınan görüntülerde bu kristallerin kenarları çok daha net görünmektedir.



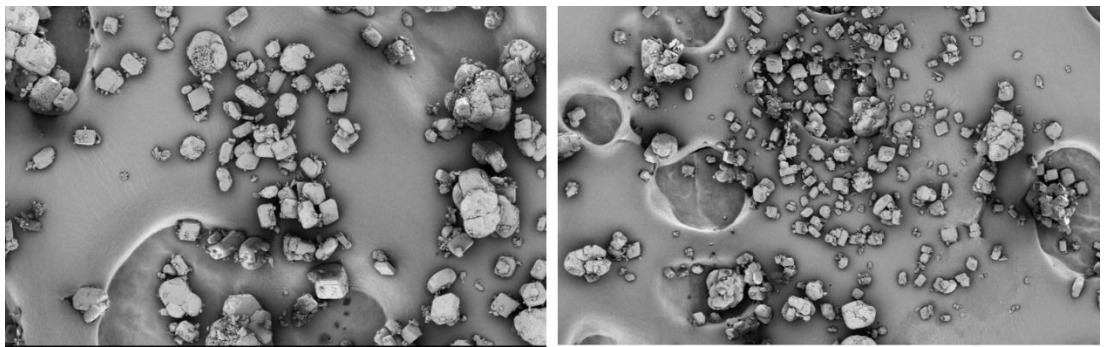
Şekil 5.43 CC-236USM kristalizasyonu sırasında toplanan PVM görüntüleri

CC-236USM kodlu çalışma sırasında toplanan XRD analizlerine ait desenler Şekil 5.44'te paylaşılmıştır. Analizler incelendiğine 1. saatin içerisinde ilk kokristallerin oluştuğu ardından 3-4 saat arasında kokristal yapısına tamamen dönüşümün gerçekleştiği değerlendirilmiştir.



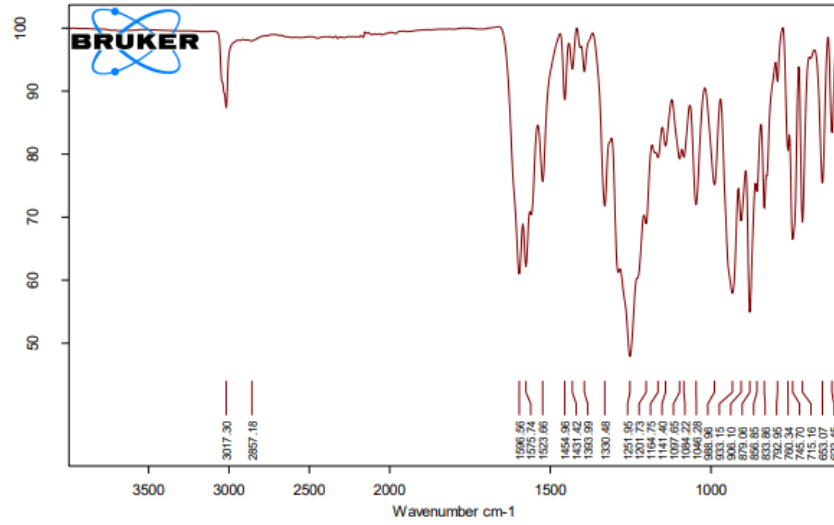
Şekil 5.44 CC-236USM kristalizasyonu sırasında alınan örnekler için XRD analizi desenleri

CC-236USM için son ürün için alınmış olan SEM görüntüleri Şekil 5.45'te paylaşılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde PVM'de görüntüleri ile tutarlı olduğu ve CC-236'ya kıyasla küçük kristallerin birbirlerine tutunmasıyla değil, doğrudan kristallerin aglomere olmadan ayrı ayrı büyümesi ile bu parçacık boyutlarına ulaşılmaktadır.



Şekil 5.45 CC-236USM için SEM görüntüleri

CC-236USM için FTIR spektrumu Şekil 5.46'da paylaşılmıştır. Spektrumlar ayrıca EK-2'de verilmiştir. CC-236 ile karşılaştırıldığında elde edilen spektrum birbirleriyle örtüşmektedir. CC-236 için yapılan değerlendirmeler CC-236USM için de aynı şekilde geçerlidir.

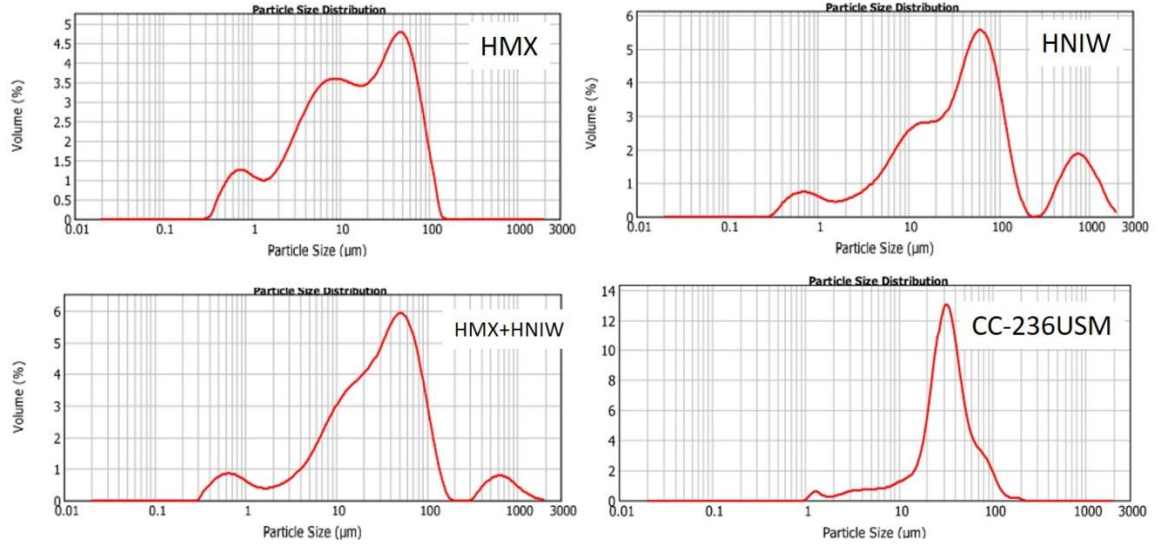


Şekil 5.46 CC-236USM için FTIR spektrumu

CC-236USM kokristallerinin girdi bileşenlerine kıyasla $d(0,5)$ değeri yönünden ortalama parçacık boyutları Çizelge 5.6’da, parçacık boyut dağılımı grafikleri Şekil 5.47’de paylaşılmıştır. Parçacık boyutu analiz raporları EK-6’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde girdi bileşenlerinin çok tepeli bir dağılım gösterdiği, CC-236USM HNIW/HMX kokristallerinin dağılımı ise çok daha dar bir aralıkta değişmektedir. CC-236 ile kıyaslandığında ise ortalama parçacık boyutu değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.6 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için ortalama parçacık boyutları

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-236USM
Ortalama parçacık boyutu $d(0,5)$, μm	42,696	14,80	30,914	32,058



Şekil 5.47 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılımı grafikleri

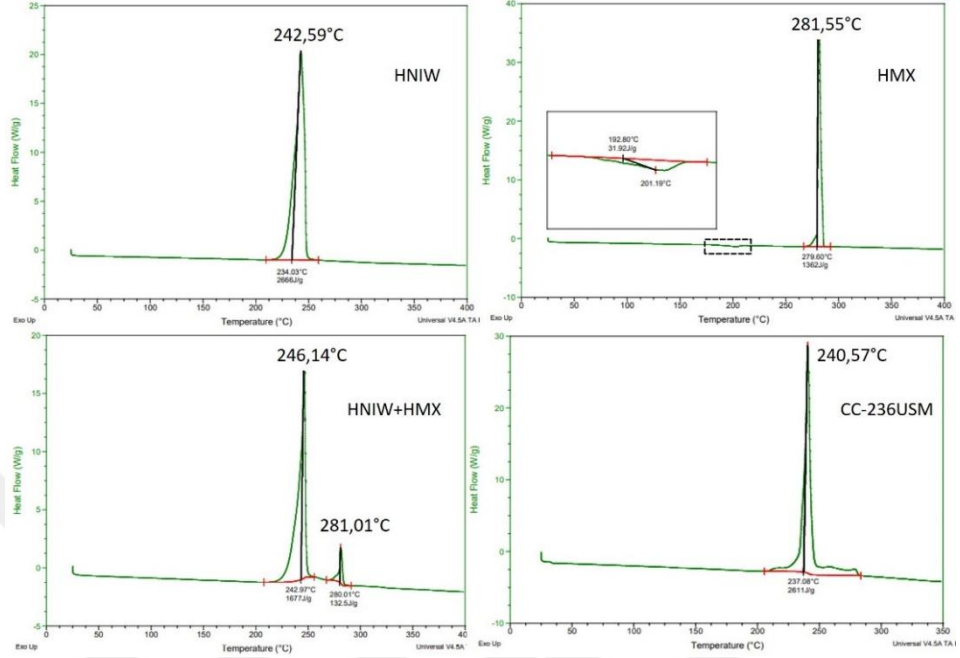
CC-236USM kokristallerinin girdi bileşenlerine kıyasla gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde yoğunluğun beta-HNIW değerine yakın olduğu, karışıma ve CC-236’ya kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. CC-236 ve CC-236USM kokristallerinin parçacık boyut dağılımlarının birbirlerine yakın olmasına rağmen yoğunluk değerlerinin birbirlerinden farklı olması kristal şekilleri ile ilişkilendirilmiştir.

Çizelge 5.7 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı gerçek yoğunluk değerleri

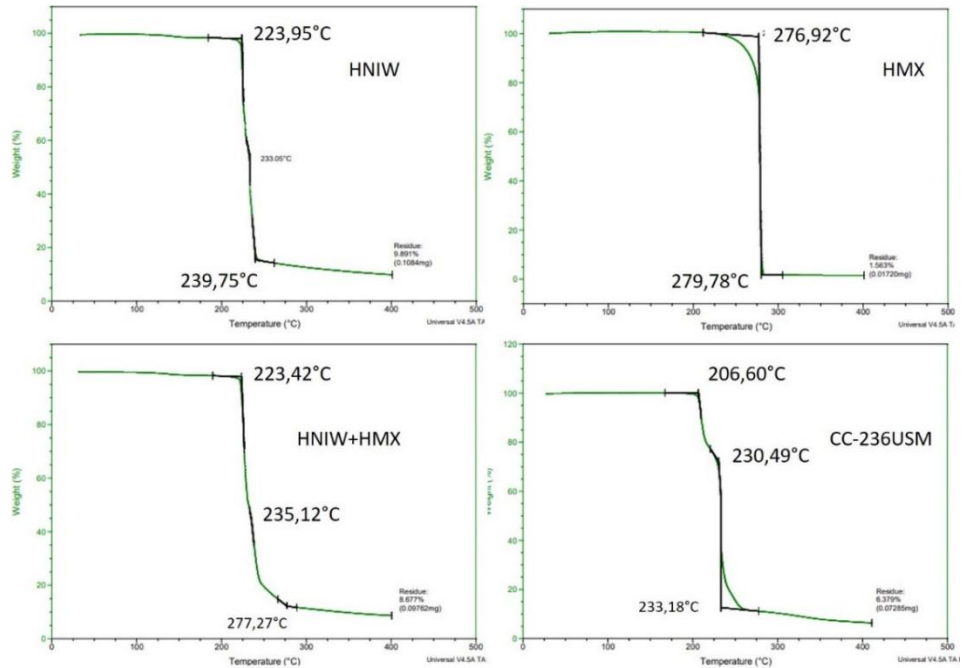
	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-236USM
Yoğunluk, g/cm ³	1,9718	1,8828	1,9374	1,9471

CC-236USM için elde edilen son ürün, DSC, TGA, vakum termal kararlılığı ve HFC ile termal özelliklerinin ortaya konulması için karakterize edilmiştir. DSC termogramları Şekil 5.48’de, TGA termogramları Şekil 5.49’da paylaşılmıştır. DSC termogramları incelendiğinde CC-236’ya kıyasla pik sıcaklığının her iki kokristal için 240°C sıcaklıkta olduğu, TGA termogramları incelendiğinde ise CC-236USM’nin CC-236’dan farklı

olarak iki basamaklı bir bozunma gösterdiği belirlenmiştir. CC-236USM'nin bozunma davranışı girdi bileşenleri ve fiziksel karışıma kıyasla da farklıdır.

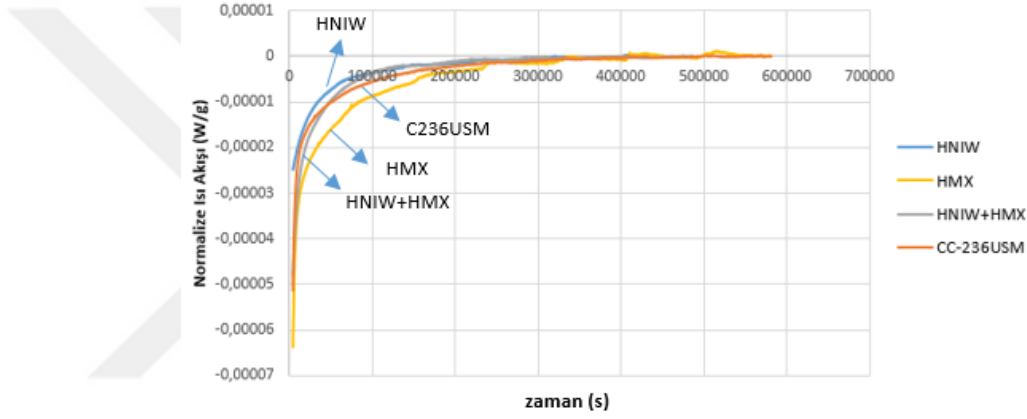


Şekil 5.48 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için DSC termogramları



Şekil 5.49 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için TGA termogramları

CC-236USM için termal karakterizasyon adımlarından bir diğeri olan HFC analizlerinden elde edilen verilerden W/g olacak şekilde çizilen normalize ısı akışı eğrileri Şekil 5.50’de verilmiştir. Elde edilen grafikler incelendiğinde girdi bileşenlerinde olduğu gibi CC-236USM kodlu HNIW/HMX kokristallerinin termal olarak kararlı olduğu, maruz kaldığı sıcaklık ve süre boyunca herhangi bir faz değişimi, bozunma, reaksiyona girme gibi bir davranış göstermediği belirlenmiştir. CC-236USM kodlu örnek için normalize ısı değeri test süresi sonunda -1,7236 J/g olarak belirlenmiştir. Bu değer HNIW için -5,202 J/g, HMX için -2,5202 J/g, HNIW-HMX fiziksel karışımı içi ise -5,0788 J/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.50 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için ısı akış eğrileri

CC-236USM, girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerinin karışımına ait vakum termal kararlılığı test sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.8’de verilmiştir. CC-236USM HNIW/HMX kokristallerinin vakum termal kararlılığının beta-HNIW’ye kıyasla ve karışma kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

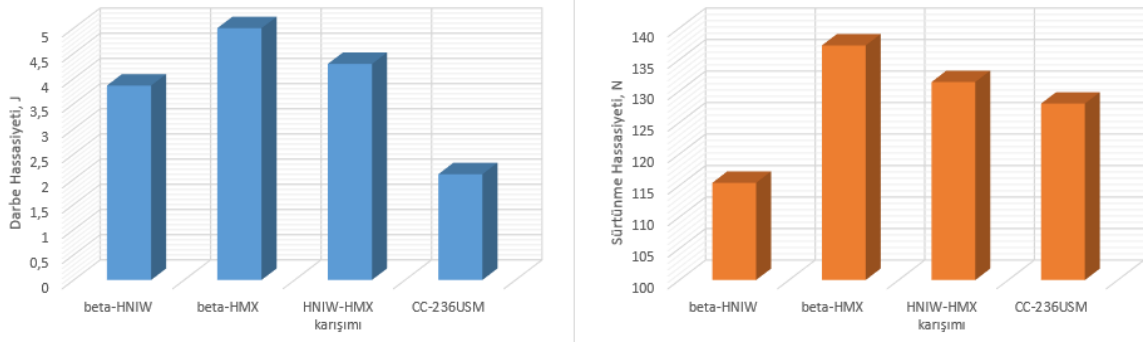
Çizelge 5.8 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için vakum termal kararlılık değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-236USM
Vakum termal kararlılık, cm ³ /g	0,813	0,198	1,002	0,218

CC-236USM kodlu çalışmadan elde edilen ürünler için darbe ve sürtünme hassasiyeti değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.9’da, grafikleri ise Şekil 5.51’de verilmiştir. Darbe-Sürtünme hassasiyeti testlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde CC-236USM kokristallerinin bet-HNIW’ye kıyasla darbe hassasiyeti yönünden daha hassas ancak buna karşın sürtünme hassasiyeti yönünden daha düşük hassasiyet gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 5.9 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti değerleri

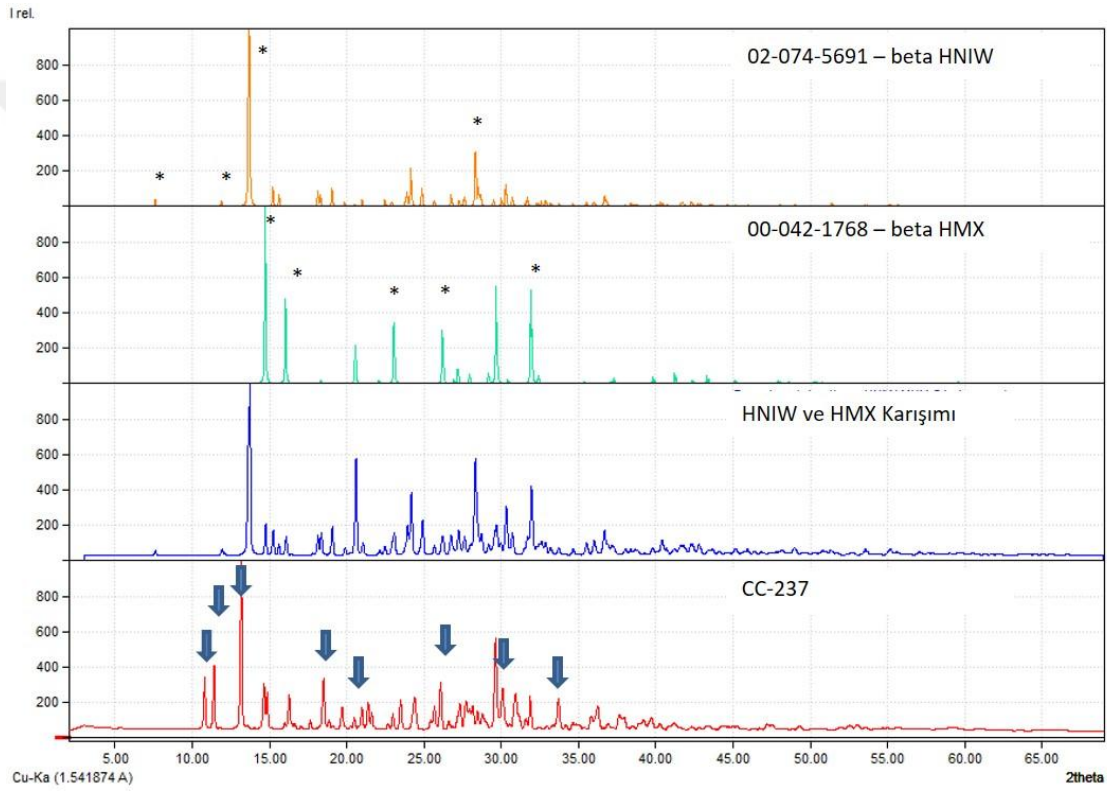
	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-236USM
Darbe Hassasiyeti, J	3,86	5,00	4,29	2,10
Sürtünme Hassasiyeti, N	115,43	137,23	131,43	128,00



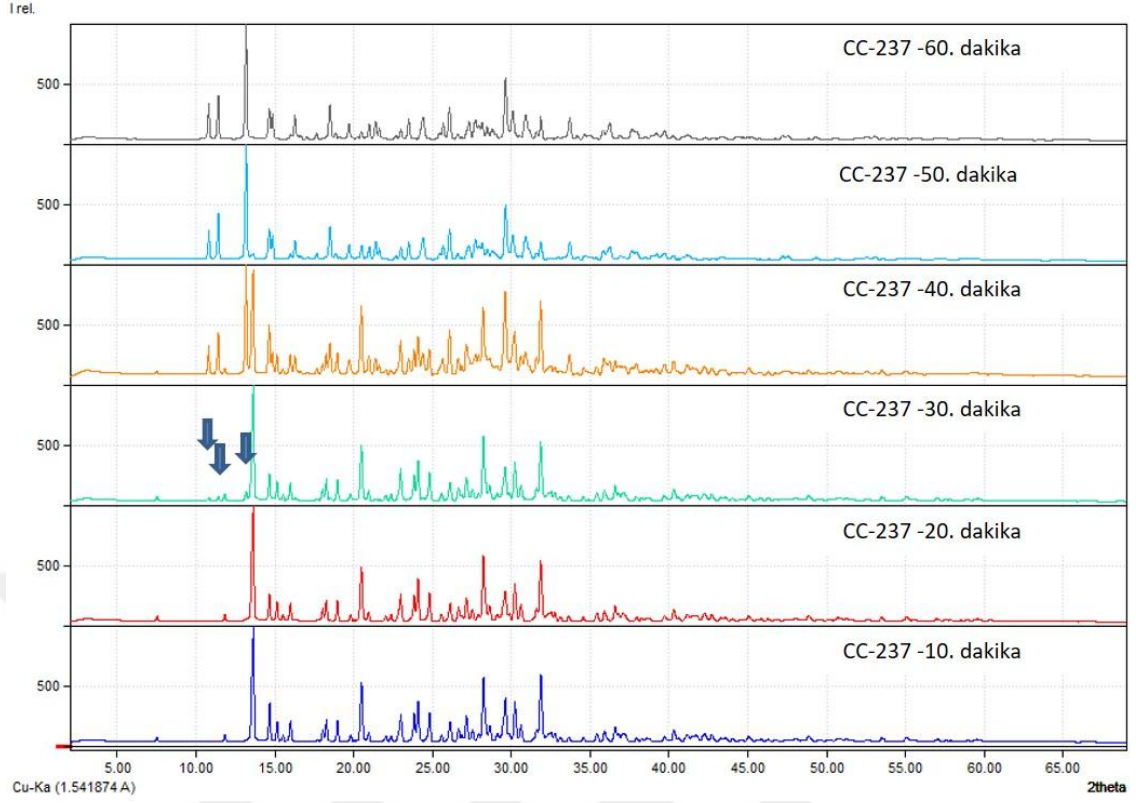
Şekil 5.51 CC-236USM, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti grafikleri

CC-237 kodlu çalışmada az çözünür bileşiklerin çözelti ortamında kokristalizasyonu CC-234’te olduğu gibi ultrasonik destekli olarak gerçekleştirilmiştir. 1 saatin sonunda elde edilen ürünün karşılaştırmalı olarak elde edilen XRD deseni Şekil 5.52’de girdi bileşenleri ve HNIW/HMX karışımına kıyasla verilmiştir. Elde edilen sonuçlar CC-234 ile uyumlu olup, geliştirilen bu yeni yöntemin tekrarlanabilir olduğu da gösterilmiştir.

Kokristal yapısına ne zaman geçildiğinin belirlenebilmesi için CC-234'te ilk bir saatte gerçekleştiği belirlenmiş olan kokristaller için 10 dakikalık periyotlarla numune çekilerek incelenmiştir. 10., 20., 30., 40., 50. ve 60. dakikalarda elde edilen örnekler Şekil 5.53'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde ilk 20 dakika içerisinde yalnızca beta-HNIW ve beta-HMX piklerinin karışım halinde gözlemlendiğinden 20 ile 30 dakika arasında HNIW/HMX kokristallerine ait ilk majör piklerin oluşmaya başladığı, 30 ile 40 dakika arasında kokristale dönüşüm hızının arttığı ve 40 ile 50 dakika arasında dönüşümün tamamlandığı değerlendirilmiştir.

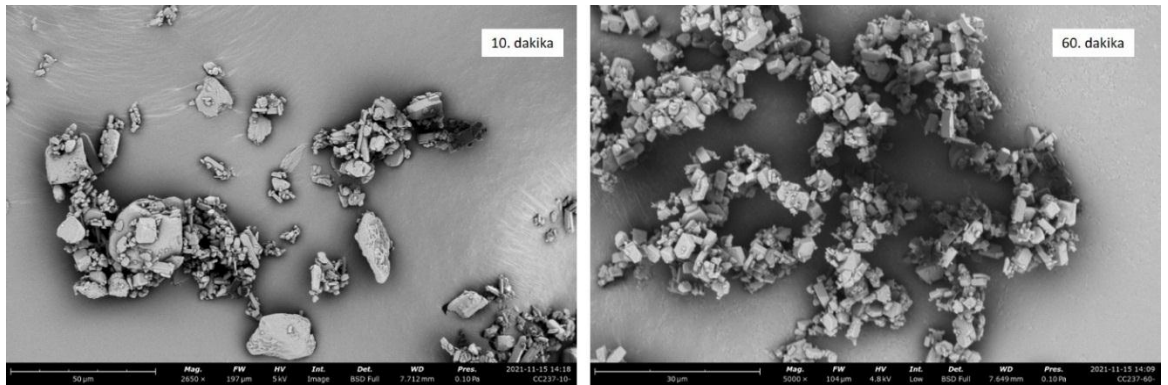


Şekil 5.52 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için XRD desenleri



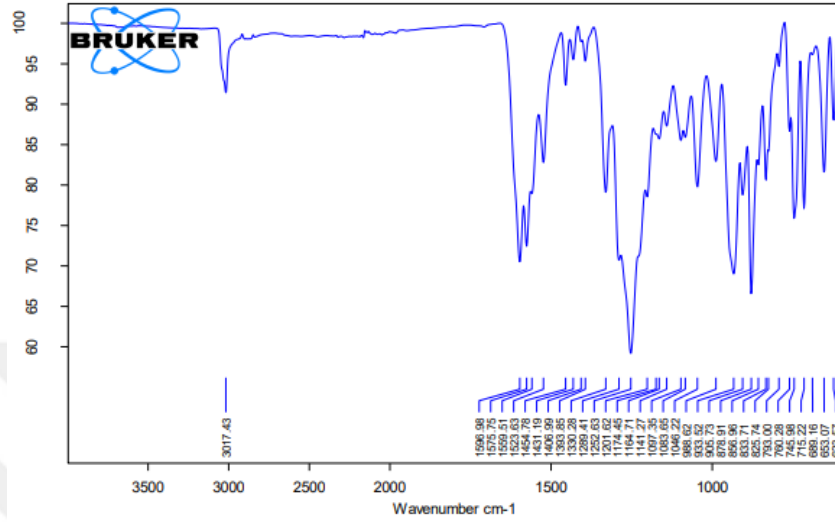
Şekil 5.53 CC-237 kristalizasyonu için farklı sürelerde alınan numuneler için XRD analizleri

CC-237 için son ürün ve farklı sürelerde alınmış numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 5.54'te paylaşılmıştır. 10. dakikada alınan numuneden elde edilen görüntüde HNIW ve HMX kristallerinin karışımları görülmektedir. 60. dakika görüntüsü incelendiğinde ise XRD desenlerini destekleyecek şekilde yeni bir kristal yapı oluştuğu, oluşan yapının tek tip ve paralel yüz yapısında olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 5.54 CC-237 SEM görüntüleri

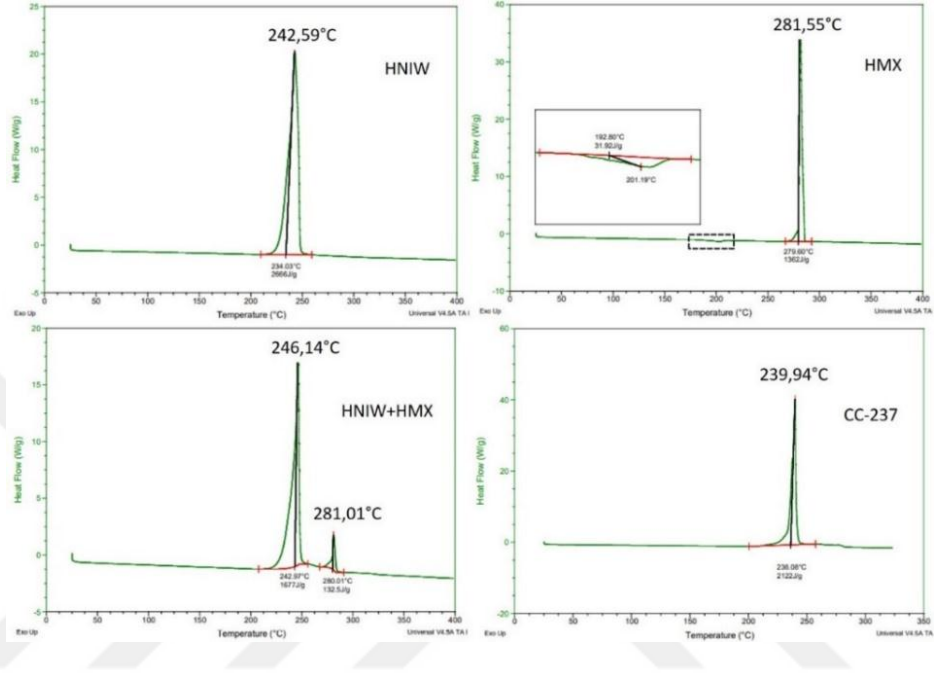
CC-237 için çevrim dışı elde edilen FTIR analizi spektrumu Şekil 5.55'te paylaşılmıştır. FTIR spektrumu CC-236 ile birebir örtüşmekte olup CC-236 için yapılan değerlendirmeler CC-237 için de geçerlidir.



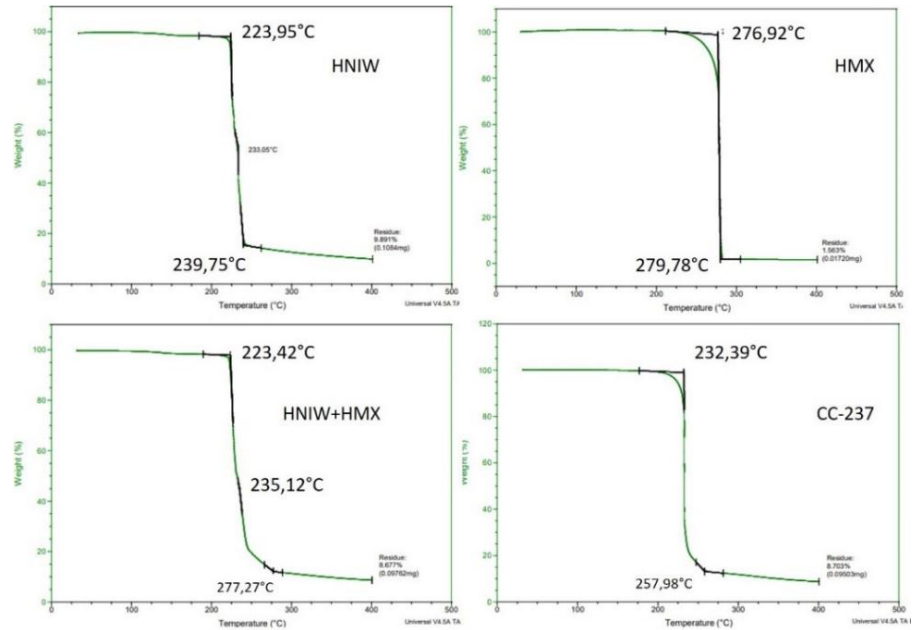
Şekil 5.55 CC-237 FTIR spektrumu

CC-237 için elde edilen son ürün DSC ve TGA ile termal olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen termogramları Şekil 5.56'da paylaşılmıştır. DSC termogramı incelendiğinde gözlenen tek ekzotermik pikin sıcaklığı 239,94°C olarak belirlenmiştir. Bu ekzotermik pik malzemenin bozunma piki olarak değerlendirilmiş, bozunma sırasında açığa çıkan enerji gram başına 2122 J olarak hesaplanmıştır. HNIW, HMX ve HNIW-HMX karışımına ait pikler ile kıyaslandığında malzemenin kokristal yapısına geçtiği termal olarak da doğrulanmıştır. HNIW-HMX karışımı için DSC termogramında HNIW ve HMX için ayrı ayrı bozunma pikleri gözlenirken CC-237 termogramında girdi bileşenlerinde olduğu gibi tek bir bozunma piki gözlenmektedir. Bu sonuç malzemenin özgün bir karakter gösterdiğini ortaya koymaktadır. HMX, 281°C civarında, HNIW 242°C civarında bozunma gösterirken elde edilen kokristal HNIW termal özelliklerine daha yakın olacak şekilde 239°C civarında bozunma göstermiştir. Elde edilen DSC termogramları 2.Bölüm içerisinde Şekil 2.48'de verilmiş olan ve farklı kristalizasyon yöntemi ile elde edilmiş olan HNIW/HMX kokristallerinin ve girdi bileşenlerinin DSC termogramları ile (Zhang vd. 2019) uyumludur. Şekil 5.57'de verilen TGA termogramları incelendiğinde tek basamaklı bozunma eğrisi gözlenmiş olup 400°C sıcaklığa ulaşıldığında %8,7 oranında malzemenin geriye kaldığı belirlenmiştir. Girdi

bileşenleri ile kıyaslandığında HNIW ve HNIW+HMX karışımı iki basamaklı bir bozunma eğrisi gösterirken CC-237 tek basamaklı bir bozunma eğrisi göstermiştir. Elde edilen sonuçlar CC-236 sonuçları ile kıyaslandığında bozunma başlangıcı ve değerleri birbirini ile uyumludur.

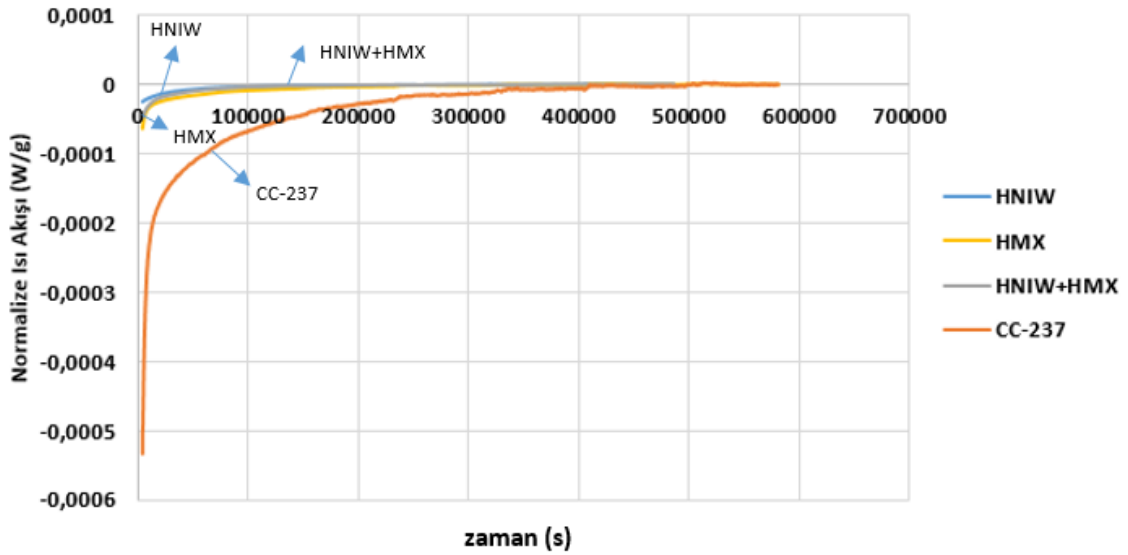


Şekil 5.56 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için DSC termogramları



Şekil 5.57 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için TGA termogramları

CC-237 için termal karakterizasyon adımlarından bir diğeri olan HFC analizlerinden elde edilen veriden W/g cinsinden çizilen normalize ısı akış eğrileri Şekil 5.58’de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde CC-237’nin girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerine kıyasla farklı bir karakter gösterdiği belirlenmiştir. Bu farklılığa rağmen CC-237 termal olarak kararlı davranmış ve 10 yılı simüle edecek şekilde gerçekleştirilen test sırasında herhangi bir ilave ısı akışı gözlenmemiştir. Bu durum malzemenin herhangi bir faz değişimi göstermediği, bozunmadığı ya da ileri bir reaksiyona girmediğine işaret etmektedir. Analiz sonunda CC-237 için toplam normalize ısı değeri -19,7707 J/g olarak belirlenmiştir. Bu değer HNIW için -5,202 J/g, HMX için -2,5202 J/g, HNIW-HMX fiziksel karışımı içi ise -5,0788 J/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.58 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için ısı akışı eğrileri

CC-237, girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerinin karışımına ait vakum kararlılık test sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.10’da verilmiştir. Vakum kararlılık değerleri incelendiğinde CC-237, beta-HNIW’e kıyasla daha yüksek kararlılık göstermektedir. CC-236 ile kıyaslandığında ise test sırasında gram başına daha çok gaz veya buhar açığa çıktığı görülmektedir. Bu durumun malzemenin üzerinde kalmış olabilecek çözücünden de kaynaklanmış olabileceği değerlendirilmiştir.

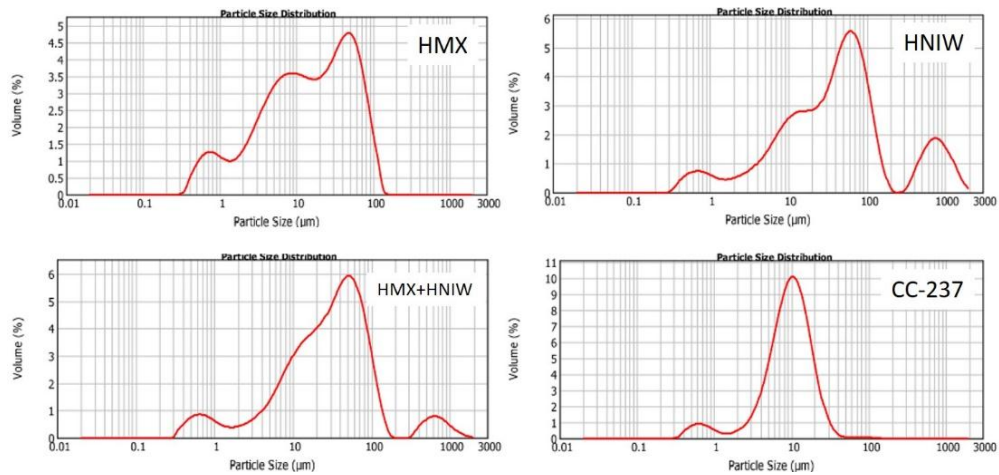
Çizelge 5.10 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için vakum termal kararlılık değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-237
Vakum termal kararlılık, cm^3/g	0,813	0,198	1,002	0,484

CC-237, girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerinin karışımı için gerçekleştirilen parçacık boyut dağılımı analizlerine ait sonuçlar $d(0.5)$ değeri yönünden Çizelge 5.11’de, parçacık boyut dağılımı grafikleri ise Şekil 5.59’da paylaşılmıştır. Parçacık boyut dağılımları incelendiğinde CC-237 girdi bileşenlerine kıyasla çok daha dar bir aralık dağılım göstermekte olup CC-236’ya kıyasla daha düşük ortalama parçacık boyutuna sahip parçacıklar elde edilmiştir.

Çizelge 5.11 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için ortalama parçacık boyut dağılımı değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-237
Ortalama parçacık boyutu $d(0,5)$, μm	42,696	14,80	30,914	9,479



Şekil 5.59 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılımı grafikleri

CC-237, girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerinin karışımına ait gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 5.12’de verilmiştir. Elde edilen kokristallerin yoğunluk değeri HNIW yoğunluk değerine daha yakın olarak belirlenmiştir. Karışıma kıyasla daha düşük yoğunluğa sahip olması karışımdaki HNIW’nin molar olarak ve buna bağlı kütlece daha yüksek miktarda olmasıyla ilişkilendirilmiştir.

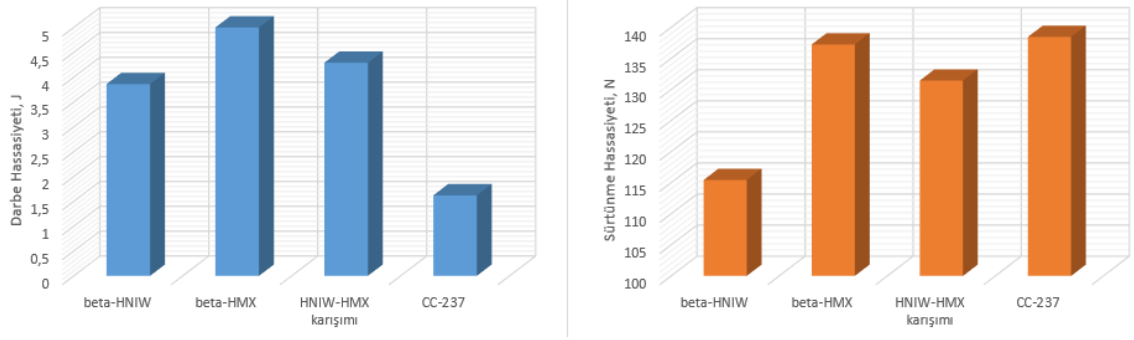
Çizelge 5.12 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için gerçek yoğunluk değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-237
Yoğunluk, g/cm ³	1,9718	1,8828	1,9374	1,9354

CC-237 için darbe sürtünme hassasiyeti değerleri girdi bileşenlerine ve karışıma kıyasla Çizelge 5.13’te paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 5.60’da gösterilmiştir. Bruceton yöntemiyle gerçekleştirilen testler için darbe hassasiyeti test raporları EK-3’te, sürtünme hassasiyeti raporları EK-4’te paylaşılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde CC-237 HNIW/HMX kokristalleri darbe hassasiyeti yönünden HNIW’e kıyasla daha yüksek hassasiyet göstermektedir yani daha düşük enerjilerde aktive olmaktadır. Bu durumla literatürde de karşılaşılmış olup darbe hassasiyeti değerinin artması parçacık şekli ve parçacık boyutu ile ilişkilendirilmiştir. Sürtünme hassasiyet değeri incelendiğinde ise CC-237 HNIW ve HMX’e kıyasla daha düşük sürtünme hassasiyeti göstermiştir.

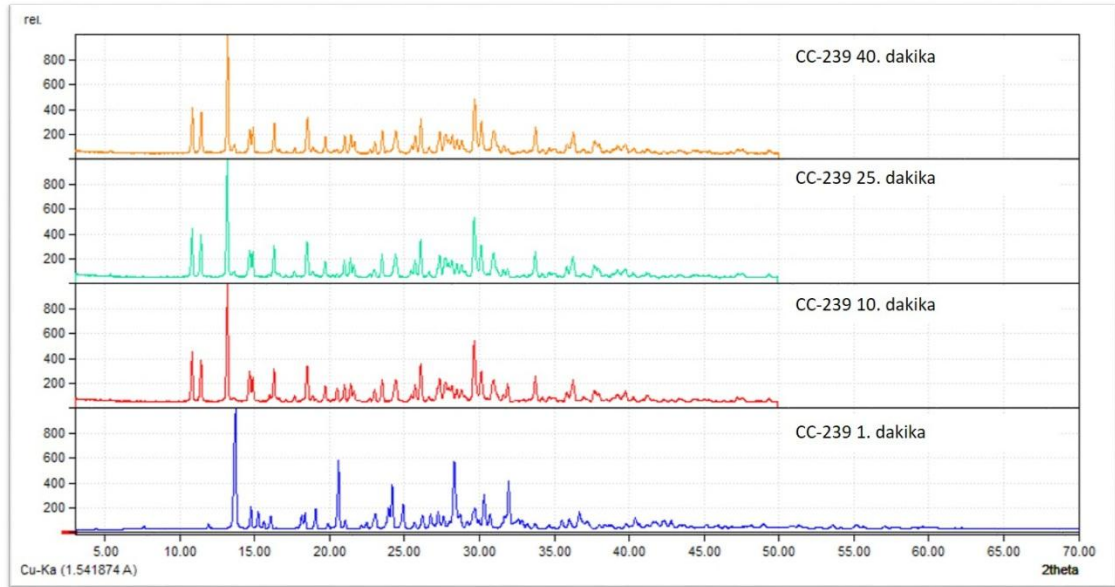
Çizelge 5.13 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-237
Darbe Hassasiyeti, J	3,86	5,00	4,29	1,62
Sürtünme Hassasiyeti, N	115,43	137,23	131,43	138,46



Şekil 5.60 CC-237, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti grafikleri

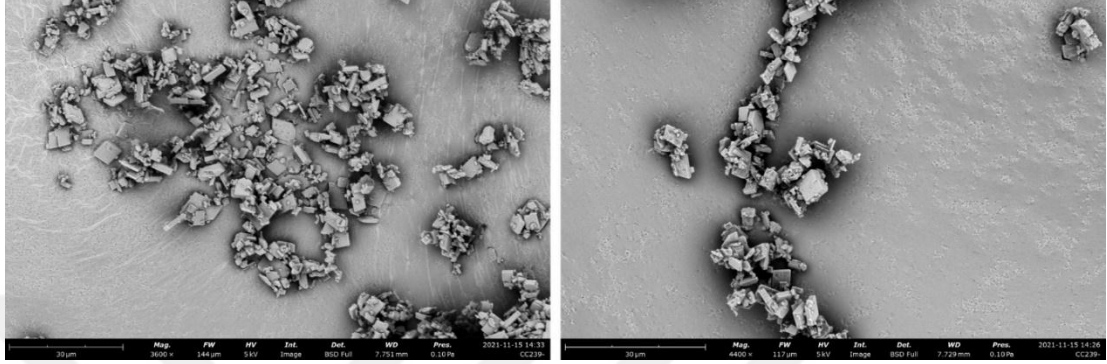
CC-239 kodlu çalışmada CC-237 kodlu çalışmada gerçekleştirilen ultrasonik kristalizasyon çalışması etanol ortamında tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon sırasında belirli periyotlarla numune alınarak XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.61’de paylaşılmıştır. Başlangıçta alınan numune beta-HNIW ve beta-HMX’in karışımı ile eşleşirken, 10. dakikada alınan numunede CC-237’de 50. dakikada gözleendiği gibi tamamen kokristal yapısına geçildiği görülmektedir. CC-236’da 6 saat civarında, CC-237’de ise 50 dakikada elde edilebilen kokristaller CC-239’da bu süre 10 dakikanın altına inmiştir.



Şekil 5.61 CC-239 kristalizasyonu sırasında alınan örnekler için XRD analizi desenleri

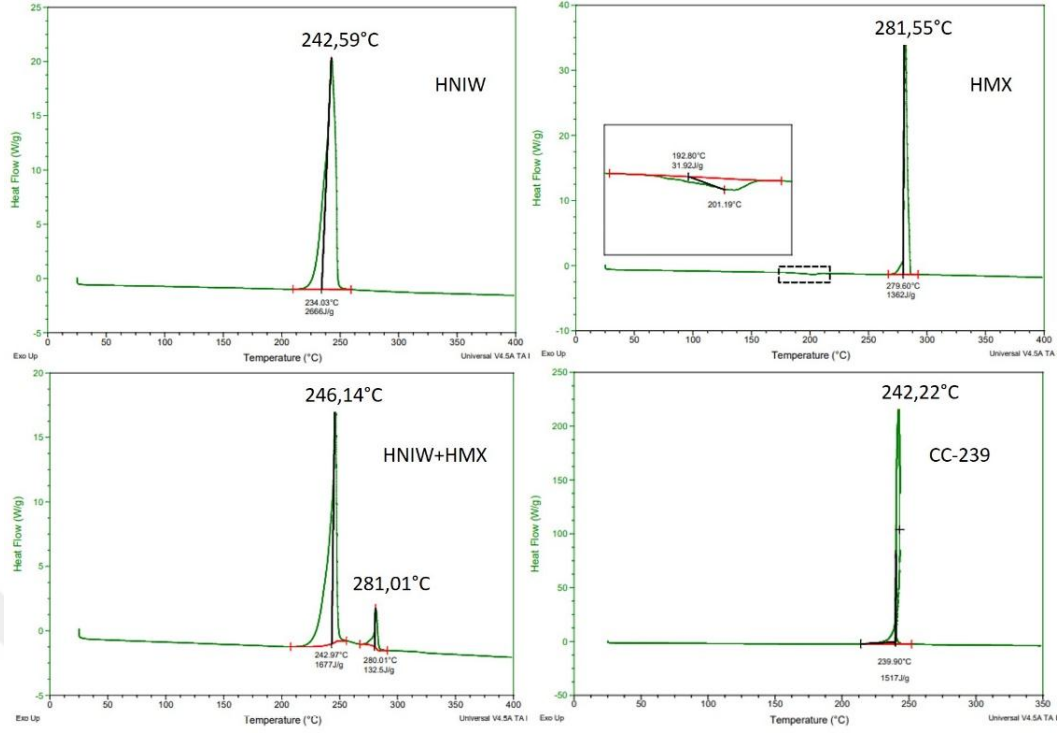
CC-239 numunesi için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.62’de paylaşılmıştır. Görüntüler incelendiğinde CC-236, CC-236USM ve CC-237 kodlu çalışmalardan elde

edilen kokristaller ile aynı yapıyı gösteren kristaller elde edildiği değerlendirilmiştir. Ultrasonik yöntemle elde edilen CC-237 ve CC-239 karşılaştırıldığında 2-propanol yerine etanol kullanıldığında daha küçük paracık boyutuna sahip kristaller elde edildiği belirlenmiştir.

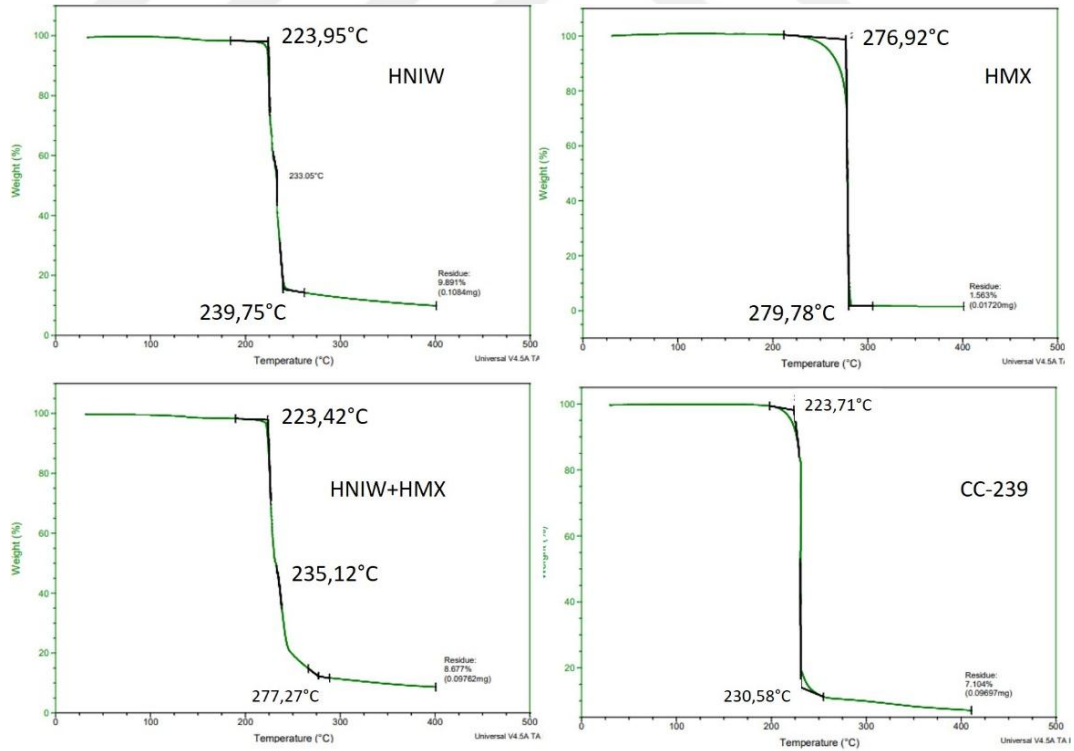


Şekil 5.62 CC-239 numunesi için SEM görüntüleri

CC-239 kokristallerinin termal karakterizasyonu DSC, TGA, HFC ve vakum kararlılık değerleri yönünden karakterize edilmiştir. DSC termogramları Şekil 5.63'te, TGA termogramları ise Şekil 5.64'te paylaşılmıştır. CC-239 için DSC termogramı incelendiğinde herhangi bir erime piki gözlenmemiş kokristallerin erimeden bozunduğu gözlenmiştir. Bozunma için gözlenen ekzotermik pikin sıcaklık değeri girdi bileşeni olan HNIW'ye oldukça yakın değerde gözlenmiştir. Gözlenen ekzotermik pikler sırasında ölçülen enerji değerleri incelendiğinde karışım için iki ayrı pik halinde gözlenen enerji değerinden daha düşük bir enerji açığa çıktığı görülmektedir. TGA termogramları incelendiğinde ise karışımında HNIW'den kaynaklı olarak iki basamaklı bir bozunma gözlenirken CC-239 HNIW/HMX kokristalleri tek basamaklı bir bozunma göstermiştir. 400°C sıcaklığa ulaşıldığında ise geriye kalan malzeme miktarının %7 civarında olduğu gözlenmiştir.

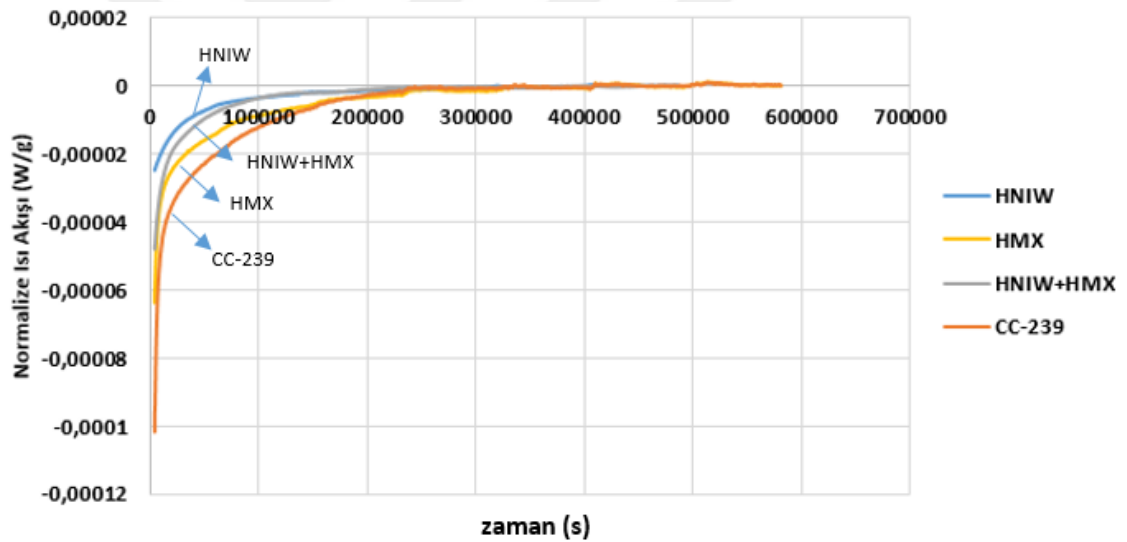


Şekil 5.63 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için DSC termogramları



Şekil 5.64 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için TGA termogramları

CC-239 kokristalleri için gerçekleştirilen HFC analizlerinden elde edilen veriler doğrultusunda çizilen normalize ısı akış eğrileri girdi bileşenlerine kıyasla Şekil 5.65'te paylaşılmıştır. Grafikler incelendiğinde CC-239'un girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerine kıyasla farklı bir karakter gösterdiği belirlenmiştir. Bu farklılığa rağmen CC-239 termal olarak kararlı davranmış ve 10 yılı simüle edecek şekilde gerçekleştirilen test sırasında herhangi bir ilave ısı akışı gözlenmemiştir. Bu durum malzemenin herhangi bir faz değişimi göstermediği, bozunmadığı ya da ileri bir reaksiyona girmediğine işaret etmektedir. Analiz sonunda CC-239 için toplam normalize ısı değeri $-3,2932 \text{ J/g}$ olarak belirlenmiştir. Bu değer HNIW için $-5,202 \text{ J/g}$, HMX için $-2,5202 \text{ J/g}$, HNIW-HMX fiziksel karışımı içi ise $-5,0788 \text{ J/g}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.65 CC-239 için ısı akış grafikleri

CC-239 kokristalleri için elde edilen vakum kararlılık değerleri girdi bileşenlerine kıyasla Çizelge 5.14'te paylaşılmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde CC-239 kodlu kokristallerin vakum termal kararlılığının girdi bileşenlerinin her ikisine ve karışımlarına kıyasla daha yüksek olduğu değerlendirilmiştir.

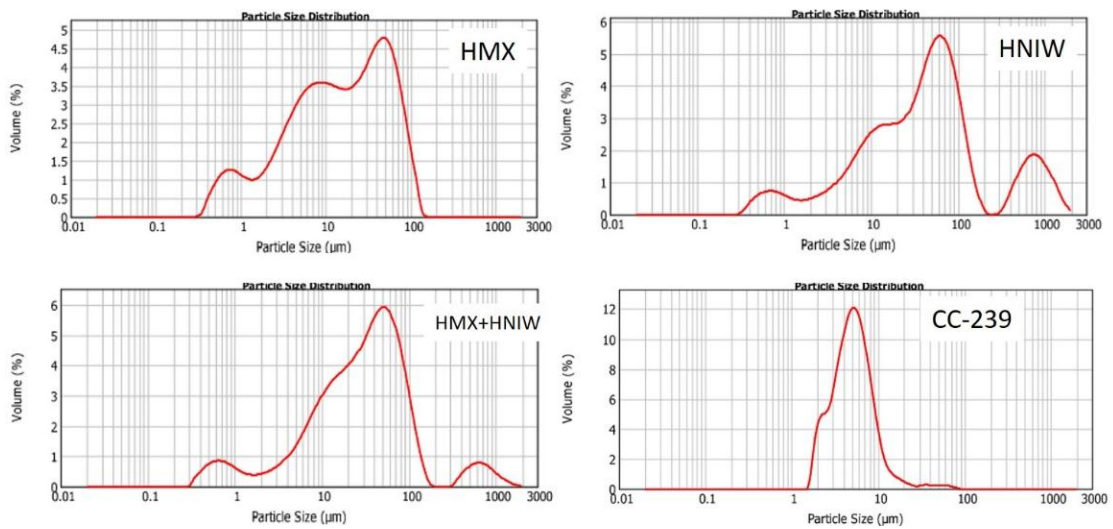
Çizelge 5.14 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için vakum kararlılık değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-239
Vakum termal kararlılık, cm ³ /g	0,813	0,198	1,002	0,153

CC-239'un girdi bileşenlerine kıyasla ortalama parçacık boyutları d(0,5) değeri yönünden Çizelge 5.15'te, parçacık boyut dağılımları Şekil 5.66'da verilmiştir. CC-239 kristalizasyonundan elde edilen kristaller CC-237 kokristalleri ile kıyaslandığında aynı yöntem ile elde edilmelerine karşın çözücü farklılığından daha küçük ortalama parçacık boyut değerlerine sahip taneciklerin elde edildiği değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.15 CC-239 için girdi bileşenlerine kıyasla ortalama parçacık boyutları

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-239
Ortalama parçacık boyutu d(0,5), μm	42,696	14,80	30,914	5,003



Şekil 5.66 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılım grafikleri

CC-239, girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerinin karışımına ait gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 5.16’te verilmiştir. Elde edilen kokristallerin yoğunluk değeri HNIW yoğunluk değerine oldukça yakın olarak belirlenmiştir. Karışıma kıyasla daha yüksek yoğunluk değerine ulaşılmıştır. Aynı zamanda CC-236, CC-236USM, CC-237’ye kıyasla daha yüksek yoğunluk değerine ulaşılmıştır.

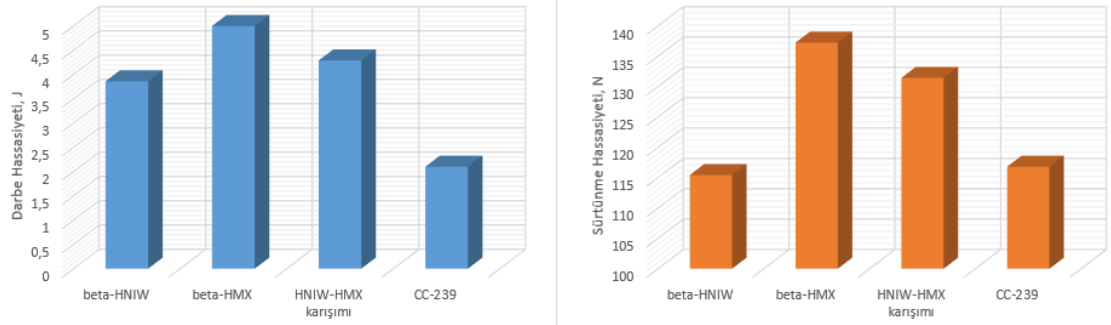
Çizelge 5.16 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için gerçek yoğunluk değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-239
Yoğunluk, g/cm ³	1,9718	1,8828	1,9374	1,9694

CC-239 kristalizasyonundan elde edilen HNIW/HMX kokristalleri için gerçekleştirilen darbe sürtünme hassasiyeti testlerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.17’de, grafikleri ise Şekil 5.67’de verilmiştir. Darbe hassasiyeti test raporları EK-3’te, sürtünme hassasiyeti test raporları EK-4’te paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde CC-239 HNIW/HMX kokristallerinin diğer HNIW/HMX kokristallerinde de gözlendiği gibi darbeye karşı daha hassas, sürtünmeye karşı ise daha düşük hassasiyet gösterdiği belirlenmiştir.

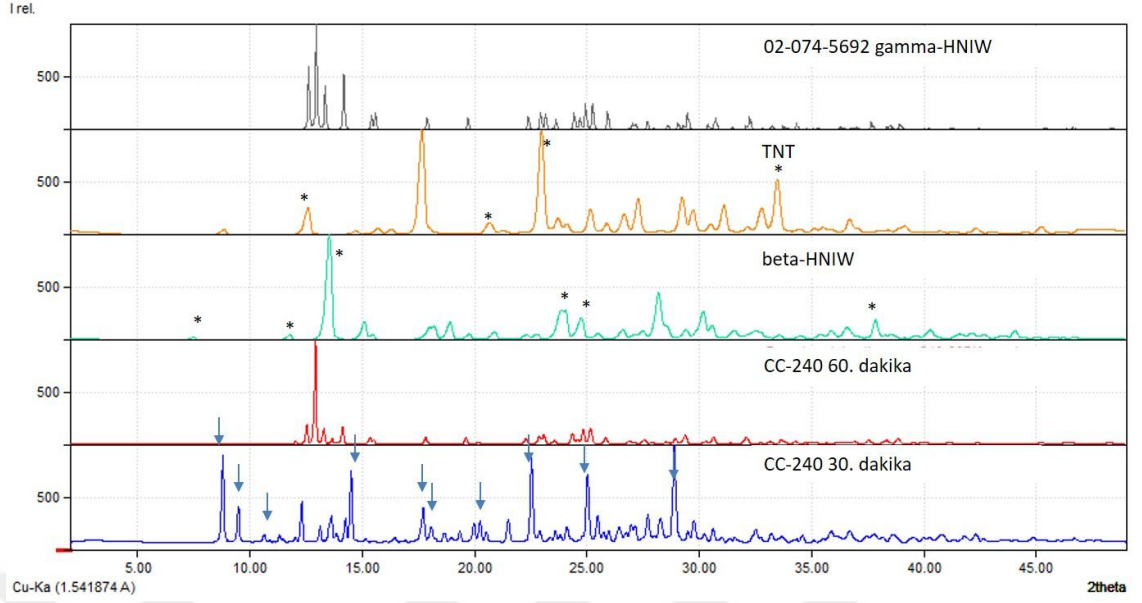
Çizelge 5.17 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-239
Darbe Hassasiyeti, J	3,86	5,00	4,29	2,10
Sürtünme Hassasiyeti, N	115,43	137,23	131,43	116,80



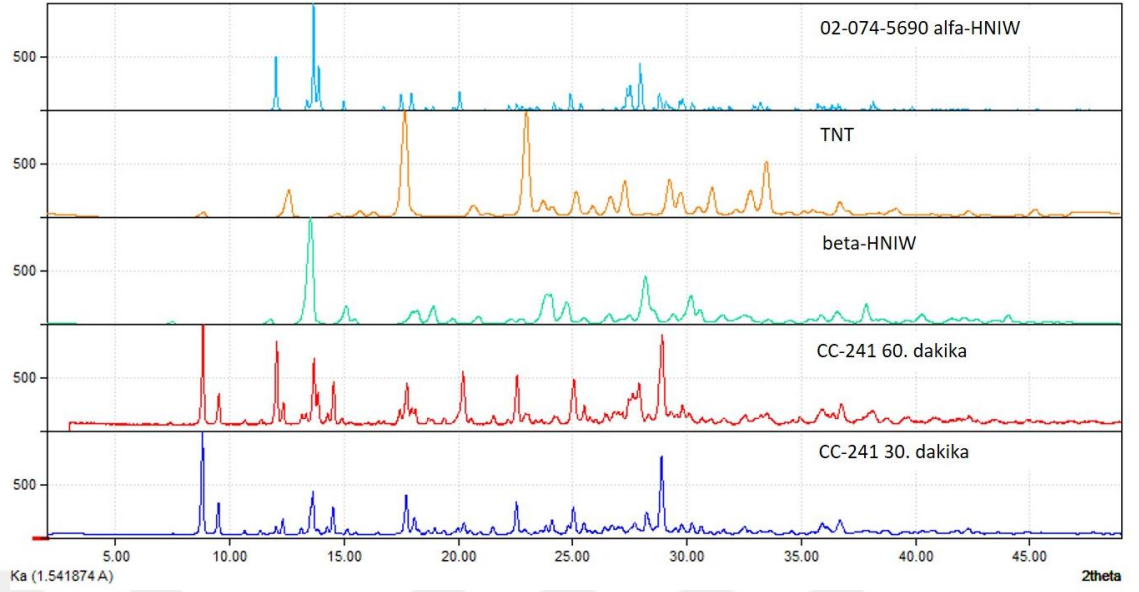
Şekil 5.67 CC-239, girdi bileşenleri ve karışımı için darbe-sürtünme hassasiyeti grafikleri

CC-240 kodlu çalışmada HNIW ve TNT kokristalleri elde edilmesi için ultrasonik destekli kristalizasyon gerçekleştirilmiş, kristalizasyon sırasında banyo sıcaklığı kontrol edilmemiştir. 30. dakikada ve 60. dakikada numune alınarak XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. 30. dakikada numune alınırken banyo sıcaklığı 35°C olarak ölçülmüş, 60. dakikada ise banyo sıcaklığı 55°C olarak ölçülmüştür. XRD analizlerinden elde edilen desenler karşılaştırmalı olarak Şekil 5.68’de verilmiştir. 30. dakikada alınmış olan örnek incelendiğinde HNIW ve TNT’nin kokristal yapısına geçtiği değerlendirilmiştir. Beta-HNIW karakteristik piklerinin ve TNT’nin karakteristik piklerinin neredeyse tamamının kaybolduğu, 30. dakikada alınan numunenin deseninde ise güçlü ve yeni piklerin oluştuğu gözlenmektedir. Girdi bileşenlerinin kaybolan pikleri “*” ile yeni oluşan pikler ise “ok” ile işaretlenmiştir. CC-240 için ilk 30. Dakika içerisinde elde edilen ürünlerin XRD desenleri literatürde daha önce elde edilmiş olan 2. Bölüm içerisinde farklı çalışmalardan elde edilen HNIW/TNT kokristalleri için Şekil 2.50 ve Şekil 2.52’de verilen desenlerle uyumlu olduğu değerlendirilmiştir. Çalışmada sıcaklığın kontrol edilmemesi nedeni ile ultrasonik banyo sıcaklığı yükselmiş ve 60. dakikada 55°C sıcaklığa ulaşılmasıyla kokristal yapısının bozularak gamma-HNIW fazına dönüşümün gerçekleştiği ve TNT’nin tamamen çözücü fazına geçtiği değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler HNIW’nin maruz kaldığı sıcaklığa bağlı olarak faz değiştirebildiğini ve kokristalizasyon çalışmalarında sıcaklığı bağlı olarak kokristal yapısının bozunabileceği, bu sebeple HNIW ile gerçekleştirilen kokristalizasyon çalışmalarında sıcaklık kontrolünün ve sıcaklık limitlerinin önemli olduğu gösterilmiştir. CC-240 kodlu çalışmada kokristal yapısının bozunmuş olması nedeni ile herhangi bir ileri karakterizasyon faaliyeti yürütülmemiştir.

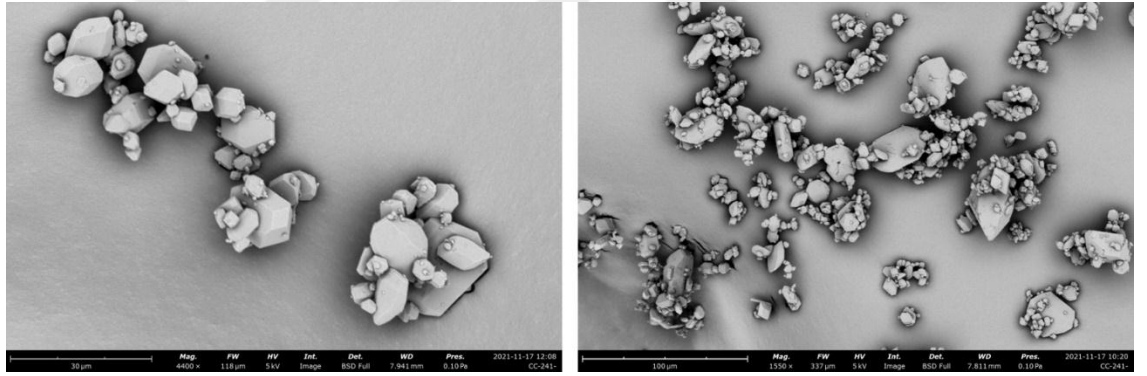


Şekil 5.68 CC-240 kristalizasyonu için elde edilen XRD desenleri ve karşılaştırmaları

CC-240 kodlu çalışmada sıcaklığa bağlı olarak kokristal yapısının bozulması ve faz değişiminin gözlenmesi nedeniyle aynı çalışma CC-241 koduyla sıcaklık kontrollü olarak tekrarlanmıştır. CC-241 kristalizasyonu sırasında alınan numunelere ait XRD desenleri girdi bileşenleri ile kıyaslanarak Şekil 5.69’da paylaşılmıştır. CC-240 desenlerinde de gözlemlendiği gibi ilk 30 dakika içerisinde kokristallerin elde edildiği gözlenmektedir. Ultrasonik banyo içerisinde muamele edilmeye devam edildiğinde bir süre sonra alfa-HNIW fazının oluşmaya başladığı görülmektedir. HNIW’nin diğer fazlarının ortamda su ya da nem bulunduğunda alfa-HNIW’ye dönüşebildiği bilinmekte olup ilgili dönüşümün etanol içerisinde bulunan bir miktar sudan kaynaklı olabileceği değerlendirilmiştir. CC-241 için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.70’te paylaşılmıştır. Elde edilen kokristallerin çubuk şekilli HNIW kristallerine ve iğne yapılı TNT kristallerine kıyasla farklı bir morfoloji gösterdiği ve prizmatik yapılı yeni tipte kristallerin oluştuğu değerlendirilmiştir.



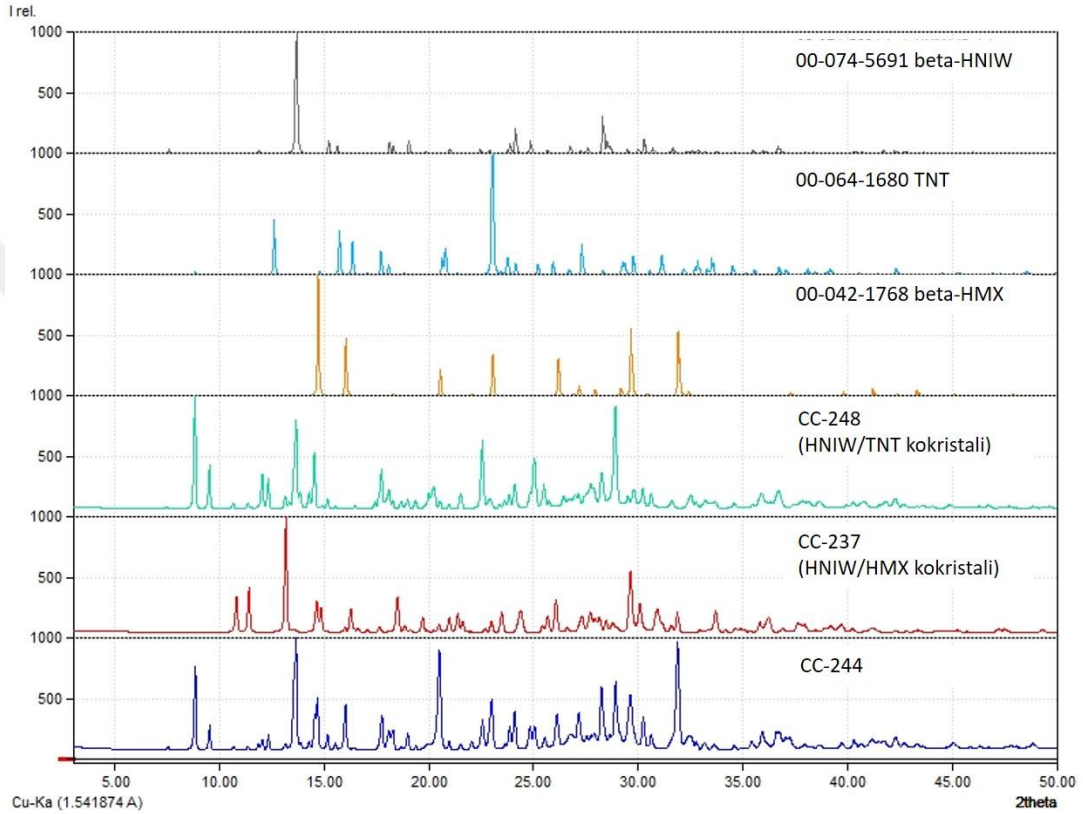
Şekil 5.69 CC-241 kristalizasyonu için elde edilen XRD desenleri ve karşılaştırmaları



Şekil 5.70 CC-241 için elde edilen SEM görüntüleri

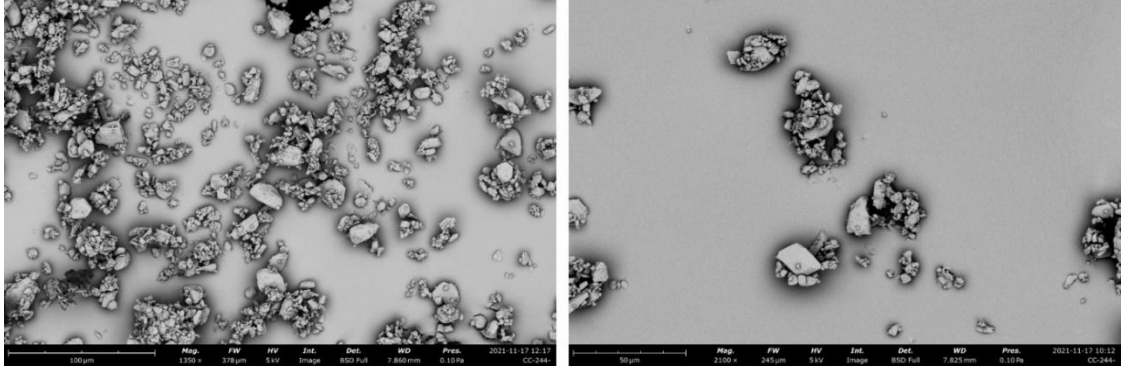
CC-244 kodlu çalışma daha önce yalnızca teorik çalışması bulunan HNIW/TNT/HMX üçlü kokristalleri için pratik uygulama gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmaları kapsamında geliştirilen ultrasonik destekli çözelti ortamında ikili kokristalizasyon yöntemi üçlü kokristalizasyon için kullanılmıştır. Gerçekleştirilen kristalizasyon çalışması sırasında alınan numunelerden elde edilen XRD desenleri diğer çalışmalardan elde edilen CC-237 HNIW/HMX kokristalleri ve CC-248 HNIW/TNT kokristalleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.71’de verilmiştir. Elde edilen desenler incelendiğinde üçlü kokristal yapısının oluşmak yerine HNIW/TNT ve HNIW/HMX ayrı ayrı oluştuğu ve ortamda beta-HNIW ve beta-HMX’in de bulunduğu değerlendirilmiştir. Oluşan HNIW/TNT kokristallerinin

miktarının HNIW/HMX kokristallerine nazaran daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum ele alındığında ve diğer kokristalizasyon çalışmaları ile birlikte değerlendirildiğinde HNIW ile TNT'nin HNIW ile HMX'e kıyasla kokristal yapısına geçme yatkınlığının daha yüksek olduğu, bu yatkınlığın ise moleküller arası hidrojen bağı etkileşiminin daha yüksek olması ile ilişkili olabileceği değerlendirilmiştir.



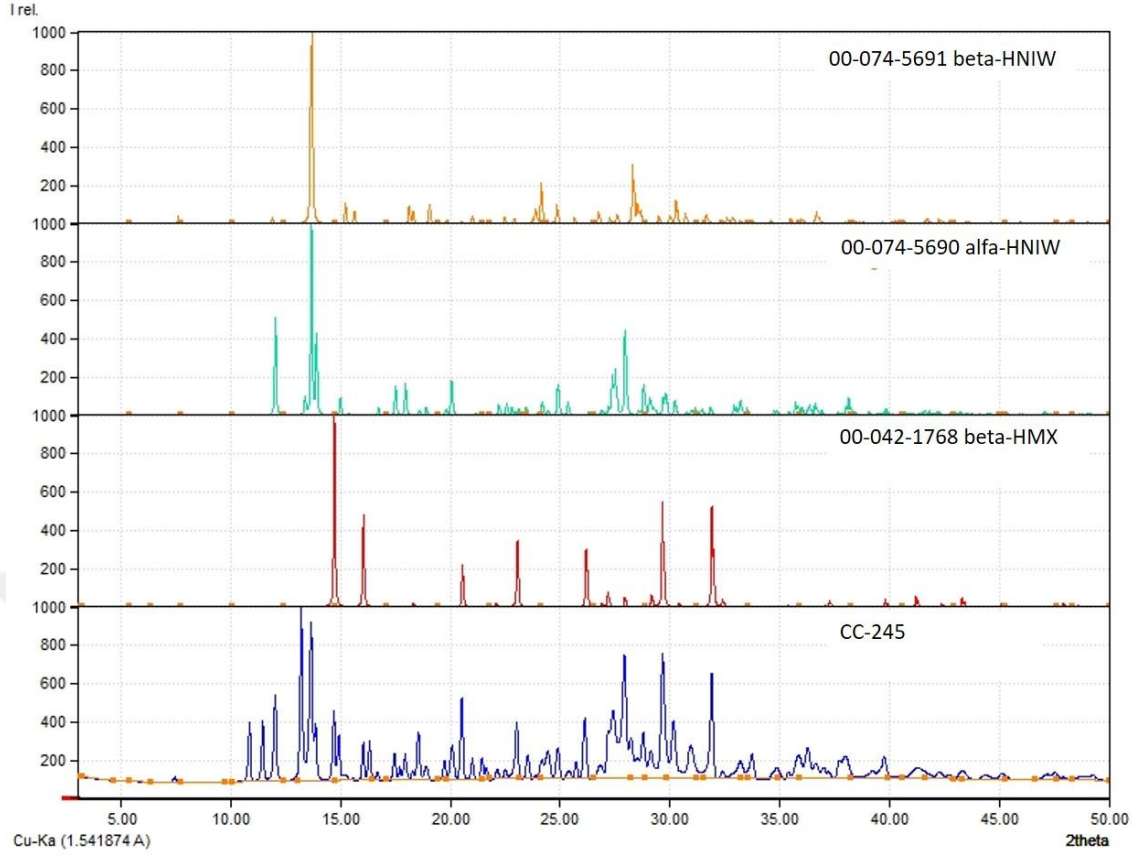
Şekil 5.71 CC-244 kodlu kristalizasyondan elde edilen numuneler için XRD analizleri

CC-244 numunelerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.72'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde XRD verilerinden elde edilen sonuçlarla tutarlı olacak şekilde prizmatik yapılı kristaller, paralel yüzlü kristaller ve düzensiz yapılar bir arada görülmektedir.



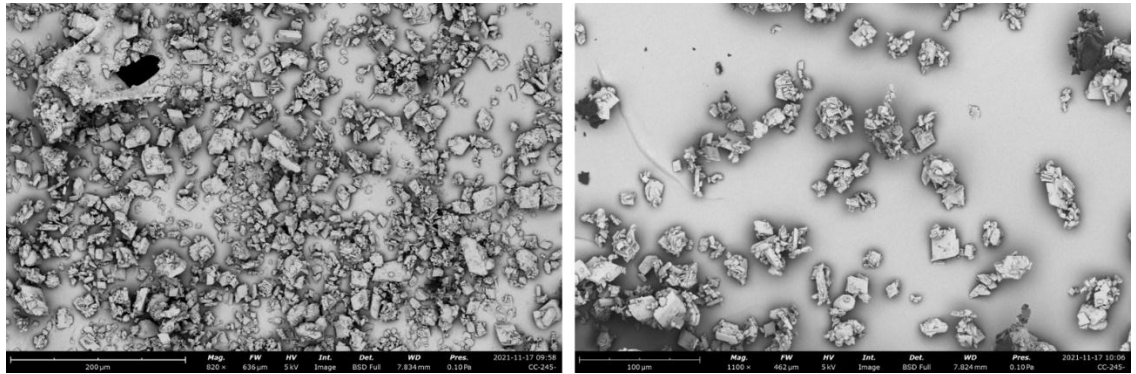
Şekil 5.72 CC-244 kodlu kristalizasyondan elde edilen numuneler için SEM görüntüleri

CC-245 kodlu çalışma çözelti ortamında ultrasonik destekli olarak ve karıştırma ile elde edilen HNIW/HMX kokristalleri ile karşılaştırma üzere literatürde daha önce çalışmaları bulunan anti-çözücü ile kokristalizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyondan sonra gerçekleştirilen XRD desenleri Şekil 5.73'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen desenler incelendiğinde diğer çalışmalarda olduğu gibi HNIW/HMX kokristallerinin elde edildiği ancak ortamda alfa-HNIW'nin de bulunduğu gözlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda (Zhang vd. 2018c) bu yöntem ile saf kokristaller elde edildiği verilmiş olsa da yöntemde anti-çözücü olarak su kullanılması beta-HNIW ya da epsilon-HNIW'nin ortamda su bulunması durumunda alfa polimorfuna dönüşmeye yatkınlığı sebebiyle mümkün görünmemektedir. Kristalizasyon yöntemi kolay uygulanabilir olmasına karşın saf ve yüksek kaliteli kristallerin elde edilememesi ve saflaştırma için ilave bir adım uygulanması ve bu adımda seçilecek çözücü veya çözücü sistemlerinin kokristal yapısını bozmaması gerektiği için ilgili yöntemin pratikte dezavantajlı olduğu değerlendirilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen ürün kokristal ve girdi bileşeni karışımı olduğu için SEM analizleri dışında ileri bir karakterizasyon çalışması yürütülmemiştir.



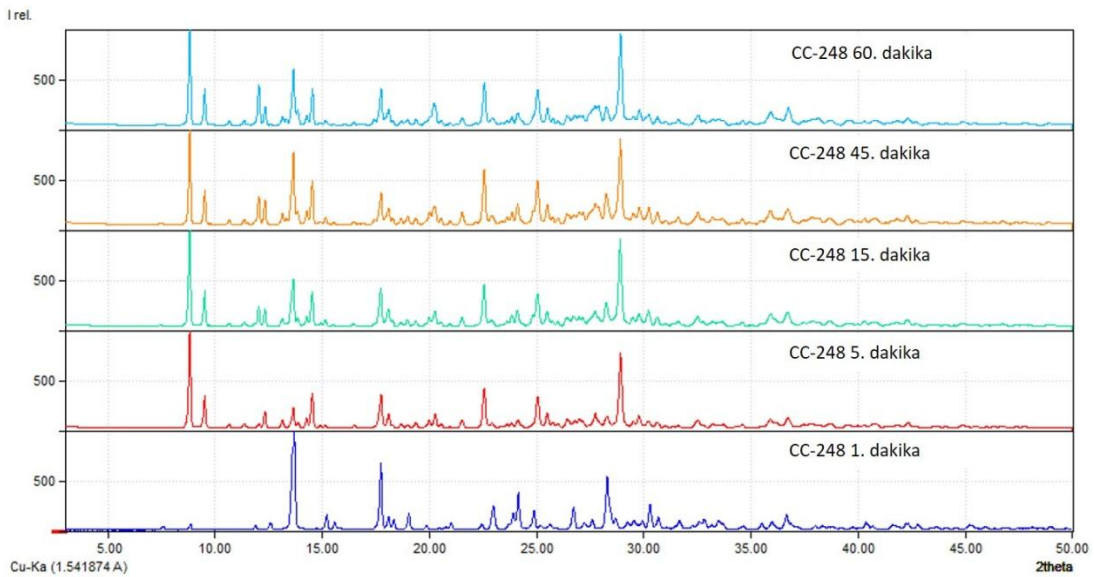
Şekil 5.73 CC-245 kodlu kristalizasyondan elde edilen numuneler için XRD analizleri

CC-245 numunelerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.74’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde XRD analizinden elde edilen verileri destekleyecek şekilde paralel yüzlü HNIW/HMX kokristallerinin olduğu gözlenmektedir, ayrıca paralel yüzlü yapılar arasında gözlenen düzensiz yapıların da alfa-HNIW kristallerine ait olduğu değerlendirilmiştir.



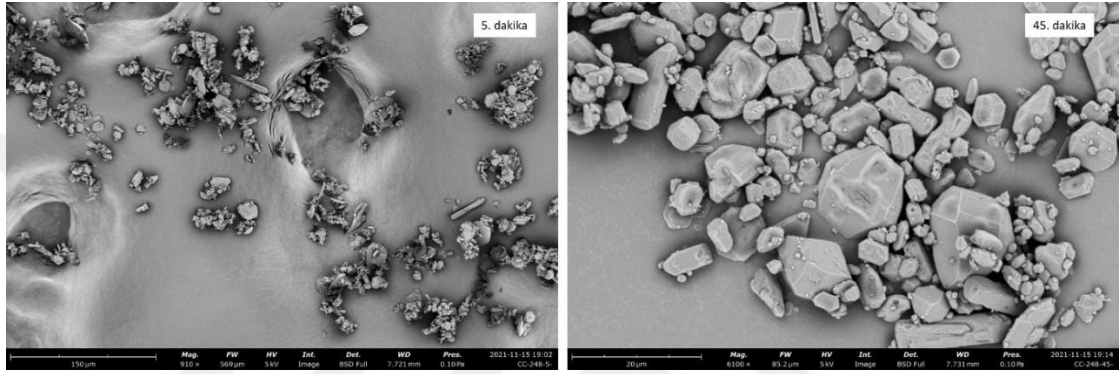
Şekil 5.74 CC-245 kodlu kristalizasyondan elde edilen numuneler için SEM görüntüleri

CC-240 ve CC-241 kodlu çalışmalarda sıcaklık değişiminde kokristal yapısının bozulması ve gamma-HNIW'ye dönüşüm, ortamda su bulunması nedeniyle bir süre sonra alfa-HNIW fazına dönüşüm gibi bulguların elde edilmesiyle ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirilen HNIW/TNT kokristalizasyonu sıcaklık kontrollü ve kurutulmuş etanol kullanılarak **CC-248** kodlu çalışmada tekrarlanmıştır. CC-248 kodlu çalışmada aynı zamanda dönüşümün hangi zaman aralığında gerçekleştiğinin belirlenmesi için onar dakikalık periyotlarla numune çekilerek XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen desenler karşılaştırmalı olarak Şekil 5.75'te verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde ilk dakika içerisinde alınan örnekte beta-HNIW ve TNT piklerinin karışımı olduğu gözlenmektedir. 5. dakikada alınan örnekte HNIW ve TNT'nin büyük bir bölümünün hızlı bir şekilde kokristal yapısına geçtiği, 15. dakikada alınan örnekte ise süspansiyondaki tüm katı fazın HNIW/TNT kokristallerinden oluştuğu gözlenmiştir. İşleme 60 dakika boyunca devam edilmiş, oluşan kokristallerin yapılarını koruduğu alfa-HNIW ya da gamma-HNIW dönüşümü olmadığı belirlenmiştir. Çalışma kapsamında geliştirilen ultrasonik destekli çözelti ortamında kokristalizasyon ile 15 dakikanın altında HNIW/TNT kokristalleri başarılı ve saf bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen kokristallerin XRD desenleri literatürde (Bolton ve Matzger 2011, Doblas vd. 2015, Jia vd. 2019a) daha önce farklı yöntemlerle elde edilen kokristallere ait desenlerle uyumludur.



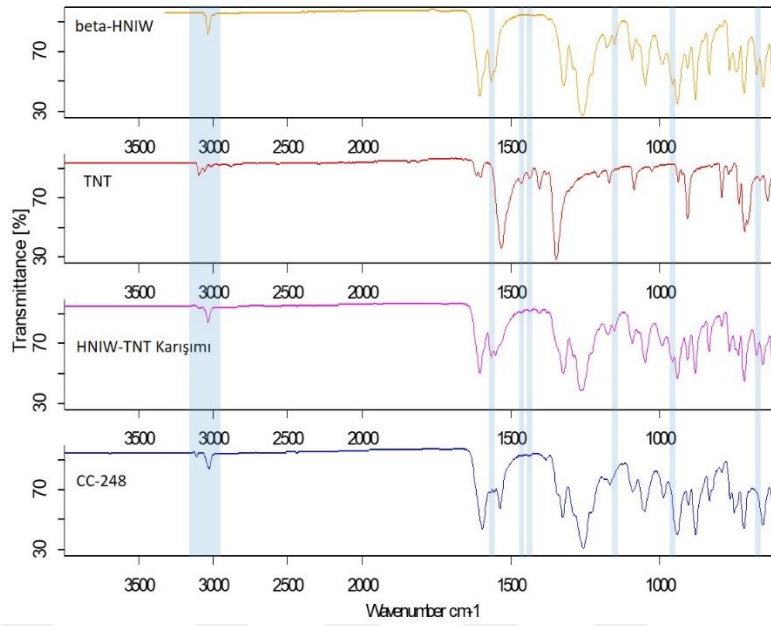
Şekil 5.75 CC-248 kristalizasyonu için farklı sürelerde alınmış XRD numunesi analizleri

CC-248 kodlu çalışmada elde edilen kokristallerin SEM görüntüleri girdi bileşenlerine kıyasla Şekil 5.76'da paylaşılmıştır. Elde edilen görüntüler incelendiğinde 5. dakikada birbirlerinden farklı yapılarda bulunan HNIW ve TNT bileşenlerinin karışımı gözlenirken 45. Dakikada alınan numunede prizmatik yapılı HNIW/TNT kokristalleri gözlenmektedir. Elde edilen kokristallerin morfolojisi literatürde (Bolton ve Matzger 2011, Yang vd. 2013) farklı yöntemlerle elde edilen HNIW/TNT kokristalleri ile uyumludur.



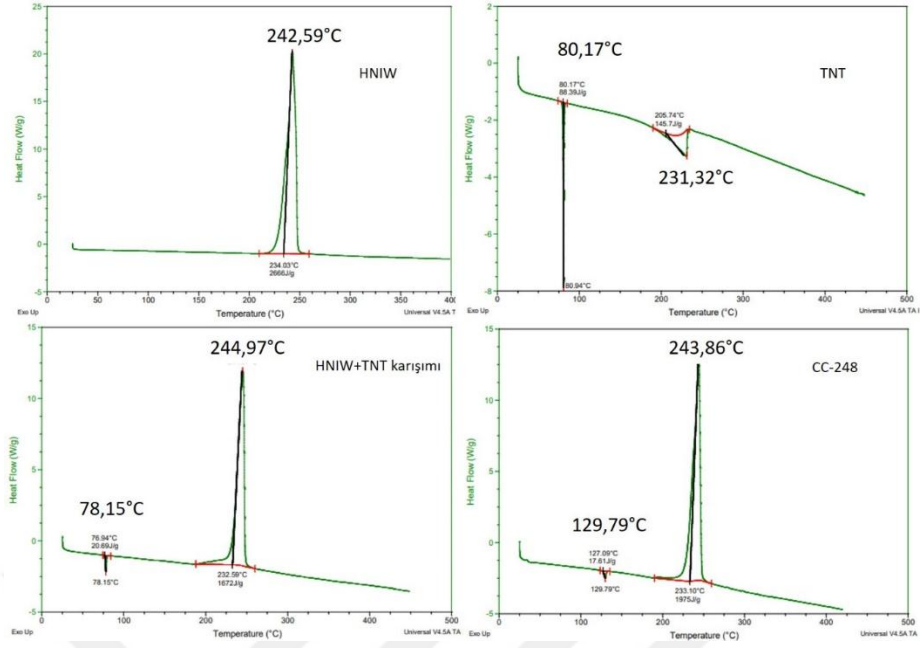
Şekil 5.76 CC-248 numunesi için elde edilen SEM görüntüleri

CC-248, girdi bileşenleri ve karışımlarına ait FTIR spektrumları Şekil 5.77'de paylaşılmıştır. Pik pozisyonları ile birlikte FTIR spektrumları EK-2'de ayrıca verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde $3000-3200\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında belirgin farklılıklar gözlenmektedir. HNIW için 3036 cm^{-1} dalga boyunda, TNT için 3096 cm^{-1} ve 3056 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen ve C-H gerinimine ait olduğu değerlendirilen pikler CC-248 HNIW/TNT kokristallerinde 3111 cm^{-1} ve 3024 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. HNIW ve TNT için $1700-1500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gözlenen $-\text{NO}_2$ asimetrik gerilme piklerinin ise daha düşük dalga boylarına kaydığı görülmektedir. $1000-1150\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki N-N gerilme titreşim piklerinde gözlenen kaymaların ise HNIW ve TNT arasındaki güçlü moleküller arası etkileşimlerden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. FTIR spektrumları için gerçekleştirilen değerlendirmeler Jia vd. 2019b çalışması referans alınarak verilmiştir.



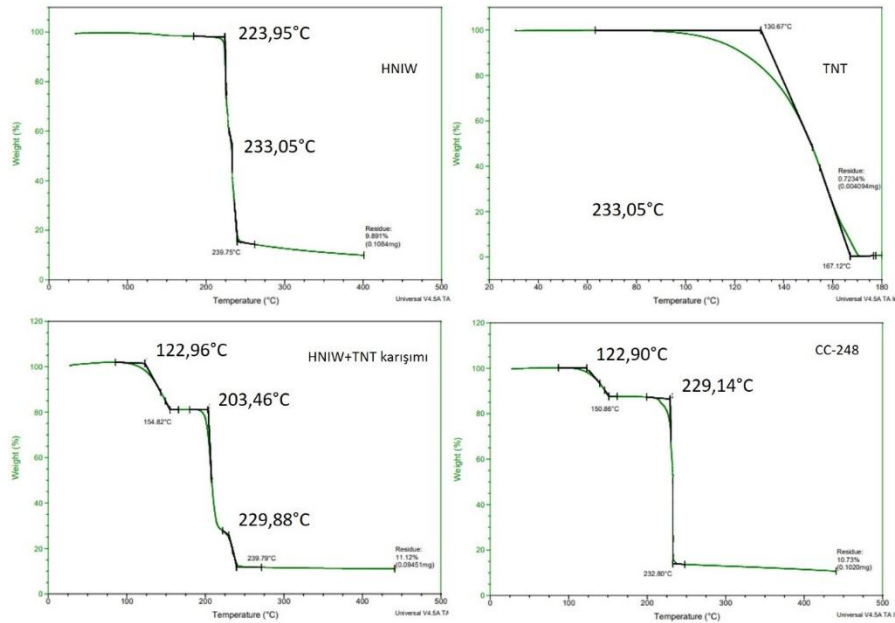
Şekil 5.77 CC-248, girdi bileşenleri ve karışımı için FTIR spektrumları

CC-248 termal olarak karakterizasyonu DSC, TGA, HFC ve vakum termal kararlılık yönünden karakterize edilmiştir. CC-248'nin DSC termogramı girdi bileşenlerine kıyasla Şekil 5.78'te paylaşılmıştır. TNT'nin DSC termogramı incelendiğinde 80°C civarında gözlenmiş olan endotermik pik erime piki olarak değerlendirilmiş ve bu esnada 88,39 J/g enerji aldığı belirlenmiştir. Termogramda gözlenen diğer endotermik pik TNT'nin buharlaşması ve kaynaması ile ilişkilendirilmiş ve burada alınan enerji 145,7 J/g olarak belirlenmiştir. TNT için elde edilen veriler 2. Bölüm içerisinde Çizelge 2.27'de verilmiş olan analiz sonuçları (Hong vd. 2015) ile uyumludur. Tez kapsamında kullanılan TNT rekristalize edilerek kullanıldığı için buharlaşma ve kaynama noktalarında küçük farklılıklar gözlenmektedir. HNIW ve TNT karışımında ise net bir şekilde TNT'nin erime piki gözlenmekte, ardında 244°C civarında bozunma piki gözlenmektedir. CC-248'in termogramı incelendiğinde ise karışımında gözlenen TNT erime pikinin gözlenmediği buna karışın 129°C civarında endotermik bir pik olduğu gözlenmiş olup bu sırada alınan enerji 17,61 J/g olarak belirlenmiştir. CC-248 termogramında gözlenen ekzotermik pik ise bozunma piki olarak değerlendirilmiş ve elde edilen kokristallerin bozunma değerinin HNIW'e yakın olduğu gözlenmiştir. Elde edilen DSC verileri incelendiğinde CC-248'in termal olarak özün özellikler gösterdiği ve kokristal yapısının elde edildiğinin ayrı bir göstergesi olarak kabul edilmiştir.



Şekil 5.78 CC-248, girdi bileşenleri ve karışımı için DSC termogramları

CC-248, girdi bileşenleri ve girdi bileşenleri karışımının TGA termogramları Şekil 5.79’da paylaşılmıştır. TNT’nin kütle kaybının buharlaşma kaynaklı olduğu belirlenmiştir. HNIW, 2 basamaklı bir bozunma gösterirken HNIW-TNT karışımı 3 basamaklı bir bozunma göstermiştir. Buna karşın CC-248, 2 basamaklı bozunma eğrisi göstermiştir.



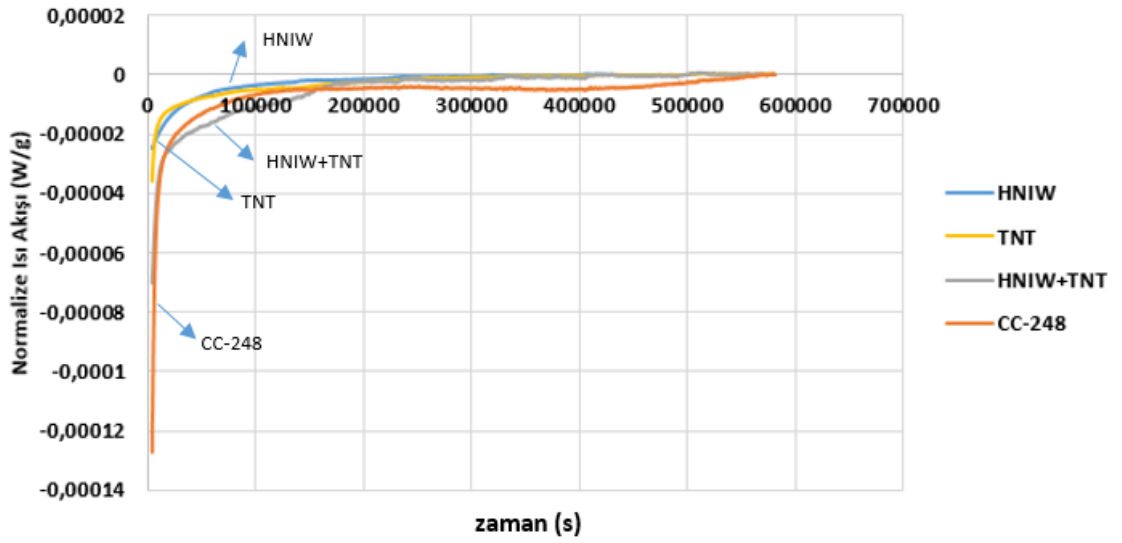
Şekil 5.79 CC-248, girdi bileşenleri ve karışımı için TGA termogramları

Vakum termal kararlılık yönünden CC-248 ve girdi bileşenleri için elde edilen değerler Çizelge 5.18’de paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde CC-248 kokristallerinin beta-HNIW’ye kıyasla daha yüksek kararlılık gösterdiği görülmektedir. TNT’ye kıyasla kararlılık değeri düşük olmasına karşın karışıma kıyasla çok daha yüksek vakum termal kararlılığı göstermektedir.

Çizelge 5.18 CC-248, girdi bileşenleri ve karışımı için vakum termal kararlılık değerleri

	beta-HNIW	TNT	HNIW-TNT karışımı	CC-248
Vakum termal kararlılık, cm ³ /g	0,813	0,192	1,223	0,446

CC-248 ve girdi bileşenleri için gerçekleştirilen ve 10 yıllık bir zaman dilimindeki davranışı simüle eden HFC analizlerinden elde edilen veriler ile çizilen normalize ısı akış eğrileri girdi bileşenleri ve girdi bileşenlerinin karışımına kıyasla Şekil 5.80’de paylaşılmıştır. CC-248’in davranış olarak saf haldeki girdi bileşenlerine yakın olduğu gözlenmektedir. HNIW+TNT fiziksel karışımında ise HNIW ve TNT arasında gerçekleşen muhtemel bir etkileşim nedeni ile ısı akış eğrisinin daha farklı seyrettiği gözlenmiştir. Normalize ısı değerleri yönünden incelendiğinde ise toplam analiz sonunda HNIW için -5,2024 J/g, TNT için -1,4768 J/g, HNIW+TNT fiziksel karışımı için -2,8554 J/g olarak belirlenmişken CC-248 HNIW/TNT kokristalleri için bu değer -3,6299 J/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde HNIW/TNT kokristallerinin herhangi bozunma, ileri reaksiyon ya da faz değişimi göstermediği belirlenmiştir.

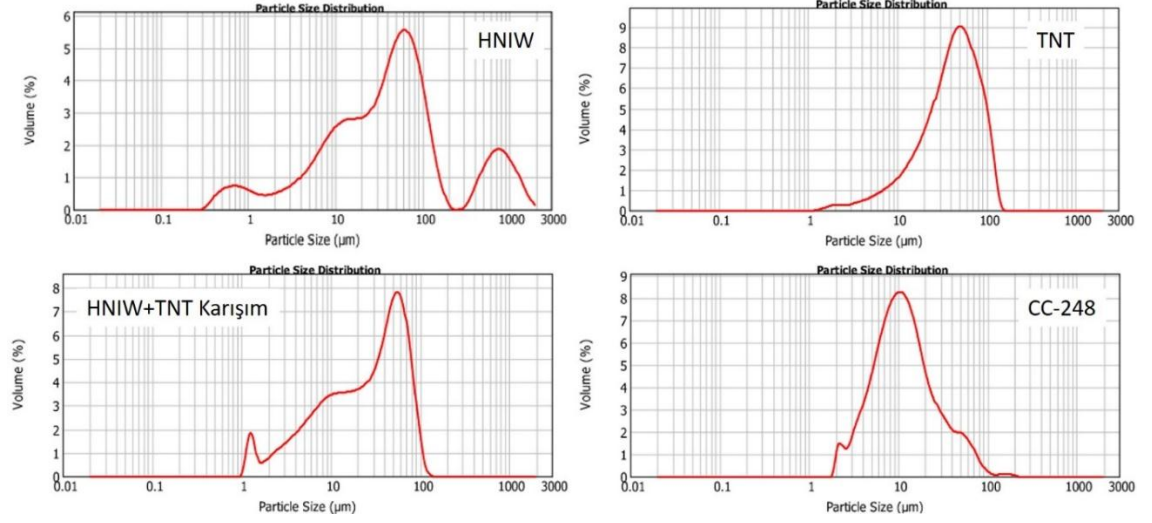


Şekil 5.80 CC-248 ve girdi bileşenleri için elde edilen ısı akış eğrileri

CC-248 kodlu çalışmadan elde edilen kokristallerin parçacık boyutu girdi bileşenleri HNIW, TNT ve karışımlarına kıyasla $d(0.5)$ cinsinden Çizelge 5.19’da, parçacık boyutu dağılım grafikleri Şekil 5.81’de, analiz raporları ise EK-6’da paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde CC-248 kodlu HNIW/TNT kokristallerinin girdi bileşenlerine kıyasla çok daha düşük bir ortalama parçacık boyutu değerine sahip olduğu görülmektedir. HNIW-TNT fiziksel karışımının karışımı oluşturan girdi bileşenlerine kıyasla daha düşük ortalama parçacık boyutu göstermesi karışım hazırlığında uygulanan mekanik işlem ile ilişkilendirilmiştir.

Çizelge 5.19 CC-248 ve girdi bileşenleri için ortalama parçacık boyutu değerleri

	beta-HNIW	TNT	HNIW-TNT Karışımı	CC-248
Ortalama parçacık boyutu $d(0,5)$, μm	42,696	42,919	27,040	10,986



Şekil 5.81 CC-248 ve girdi bileşenleri için elde edilen ortalama parçacık boyutu dağılımları

CC-248 kodlu çalışmadan elde edilen kokristallerin girdi bileşenlerine kıyasla gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 5.20’de verilmiştir. Gerçek yoğunluk analizi test raporları EK-5’te paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kokristallerin yoğunluk değerinin TNT’ye kıyasla çok daha yüksek ve HNIW ve HNIW-TNT karışımına çok daha yakın olduğu gözlenmektedir.

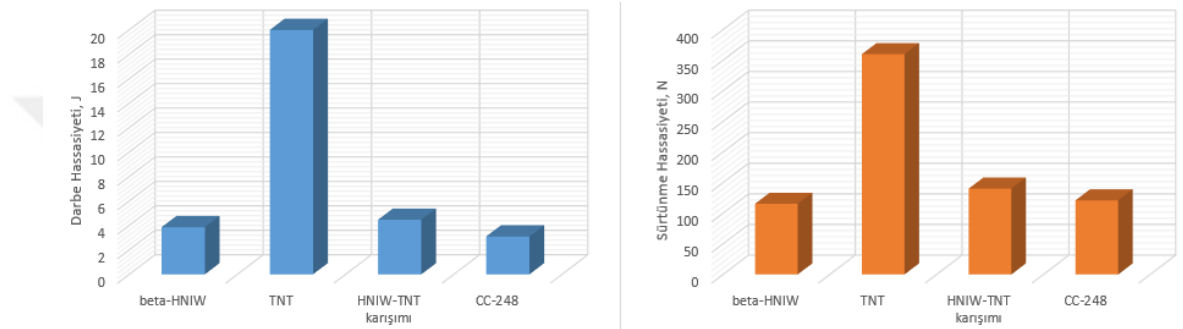
Çizelge 5.20 CC-248 ve girdi bileşenleri için gerçek yoğunluk değerleri

	beta-HNIW	TNT	HNIW-TNT karışımı	CC-248
Yoğunluk, g/cm ³	1,9718	1,6383	1,9374	1,9323

CC-248 için gerçekleştirilen darbe ve sürtünme hassasiyeti test sonuçları girdi bileşenlerine kıyasla Çizelge 5.21’de, grafikleri ise Şekil 5.82’de paylaşılmıştır. Bruceton yöntemiyle gerçekleştirilen testler için test tabloları darbe hassasiyeti için EK-3’te, sürtünme hassasiyeti için EK-4’te verilmiştir.

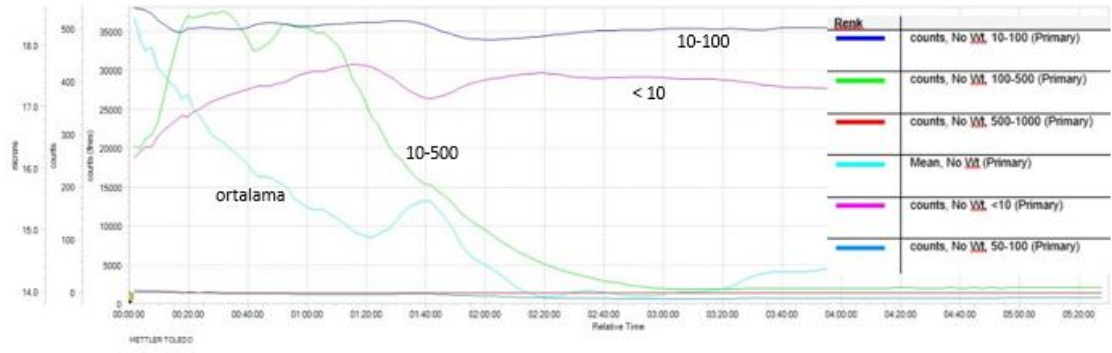
Çizelge 5.21 CC-248 ve girdi bileşenleri için darbe sürtünme hassasiyeti değerleri

	beta-HNIW	TNT	HNIW-TNT karışımı	CC-248
Darbe Hassasiyeti, J	3,86	> 20	4,47	3,10
Sürtünme Hassasiyeti, N	115,43	> 360	140,27	121,07

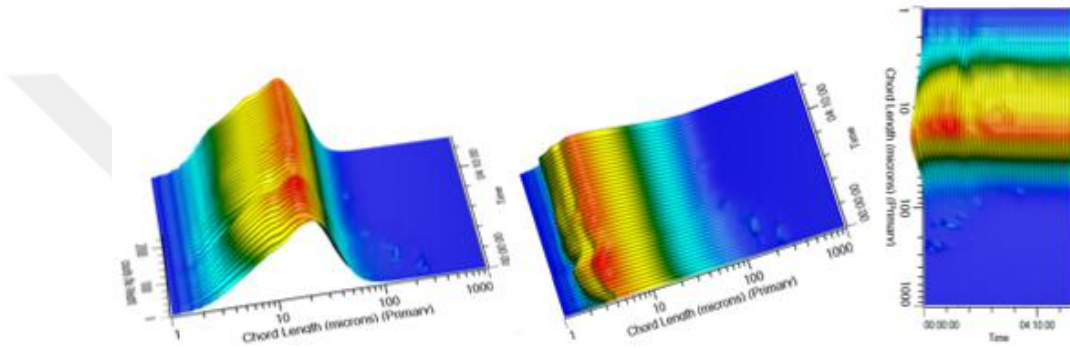


Şekil 5.82 CC-248 ve girdi bileşenleri için darbe ve sürtünme hassasiyeti grafikleri

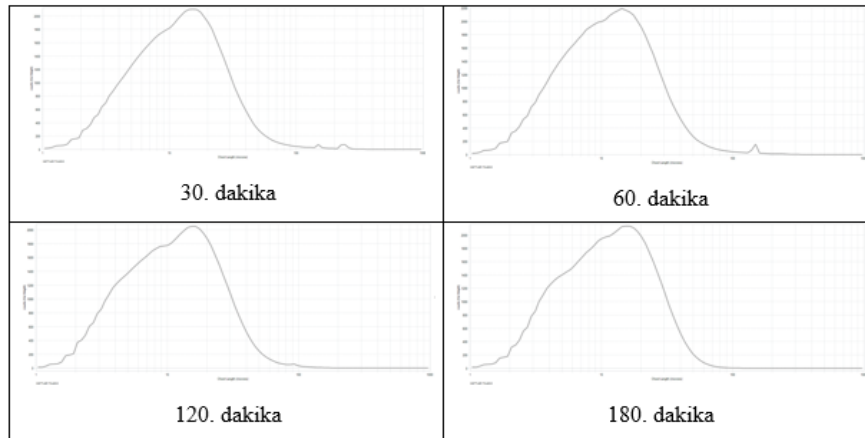
CC-252 kodlu çalışmada CC-227 kodlu çalışmanın ölçek büyütmesi yapılarak çalışma tekrarlanmıştır. Çalışma yürütülürken FBRM ve PVM problemleri ile dakikada bir olacak şekilde veri toplanmış, belirli periyotlarla alınan örnekler ile XRD analizleri gerçekleştirilerek kristalizasyon süreci takip edilmiştir. FBRM verilerinden elde edilen trend Şekil 5.83’de, parçacık boyut değişiminin zamana bağlı değişimi kristalizasyon süresi boyunca toplanan tüm veriler üzerinden üç boyutlu olarak Şekil 5.84’te paylaşılmıştır. Ortalama dağılımların kristalizasyonun farklı sürelerinde alınan grafikleri Şekil 5.85’te paylaşılmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde 10-100 mikron aralığındaki parçacık sayısının neredeyse aynı kaldığı, buna karşın 10 mikron altı parçacıkların sayısının kristalizasyonun 80. dakikasına kadar lineer olarak arttığı, 100-500 mikron parçacık aralığındaki parçacık sayısının 70. dakikadan itibaren keskin bir şekilde azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.83 CC-252 kristalizasyonu sırasında toplanan FBRM verisi



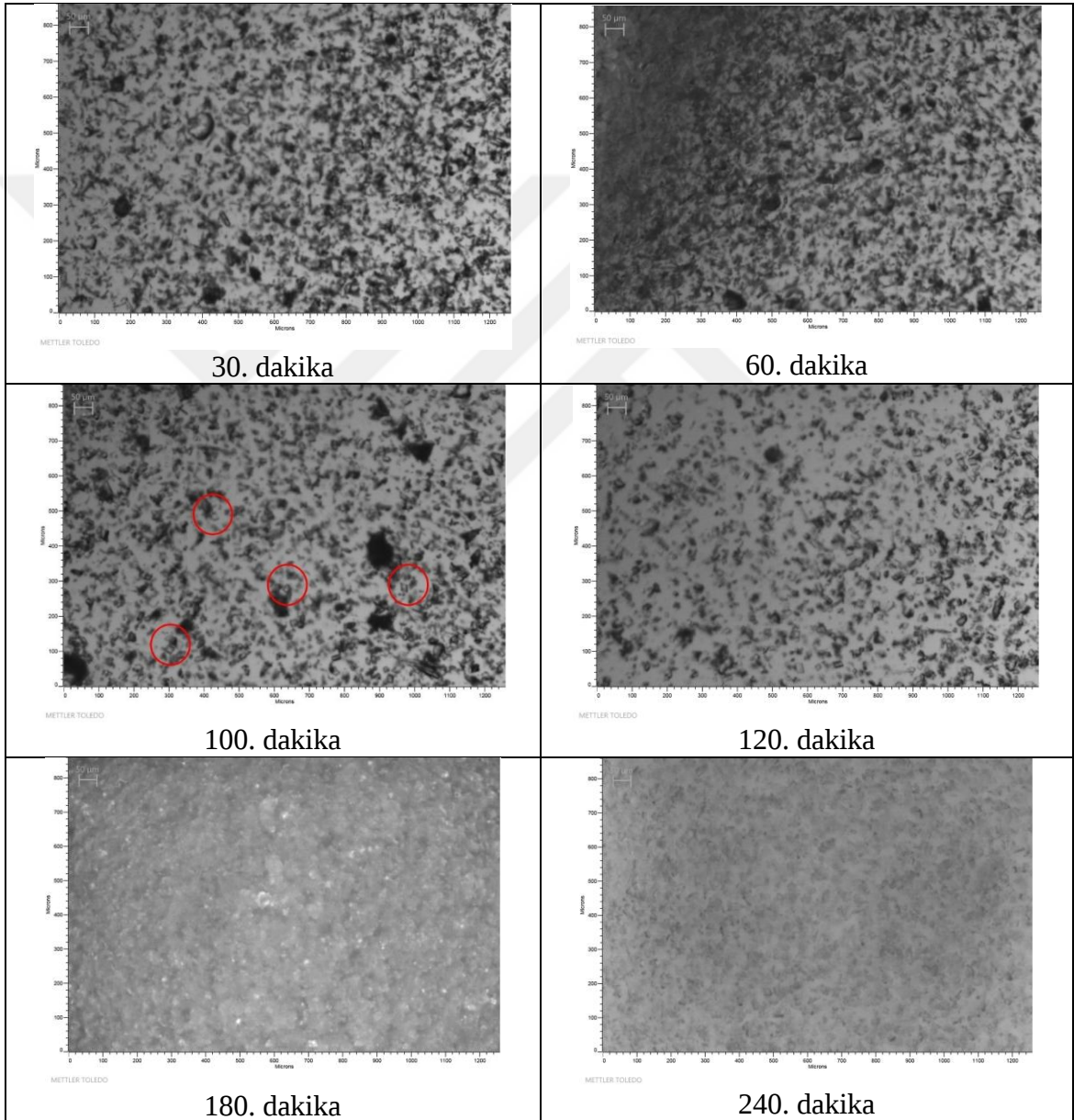
Şekil 5.84 CC-252 kristalizasyonu sırasında toplanan FBRM verisi için 3 boyutlu görünüm



Şekil 5.85 CC-252 kristalizasyonun için farklı sürelerdeki ortalama dağılım grafikleri

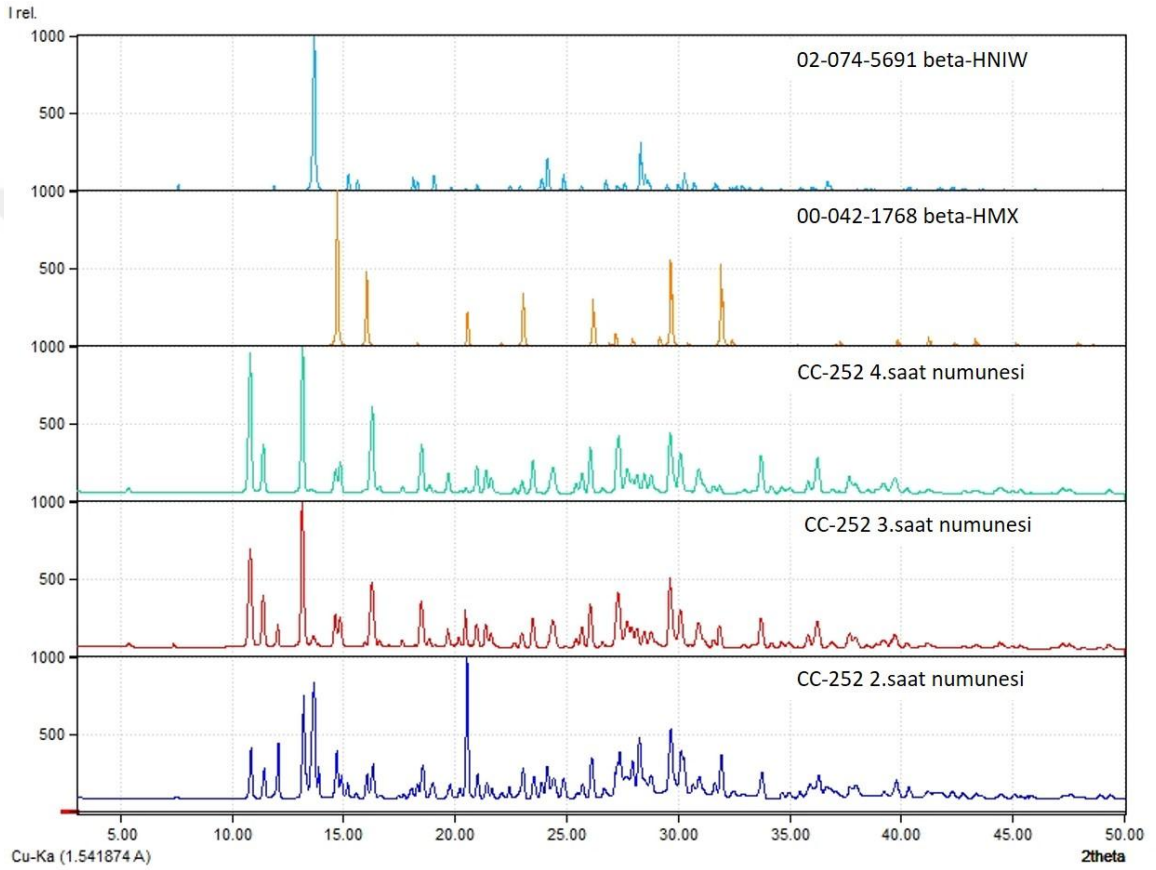
CC-252 kodlu çalışma için alınan PVM görüntüleri alınan zaman dilimleri ile birlikte Şekil 5.86'da paylaşılmıştır. Görüntüler alınırken en iyi görüntünün alınabilmesi için

proben hem ön hem arka aydınlatma modları kullanılmıştır. 100. dakika için verilen görüntülerde oluşan yeni kristaller işaretlenmiştir ve bu yeni kristallerin sayısının hızı bir şekilde arttığı 120. dakika görüntüsü üzerinden belirlenmiştir. 180 ve 240. dakikalar için verilen görüntüler incelendiğinde aynı büyütme oranında çekilen görüntüler için yapının tamamen değiştiği ve yoğun bir şekilde oluşan yeni kristaller nedeni ile kristallerin yapıları ayrı ayrı gözlenememiştir.



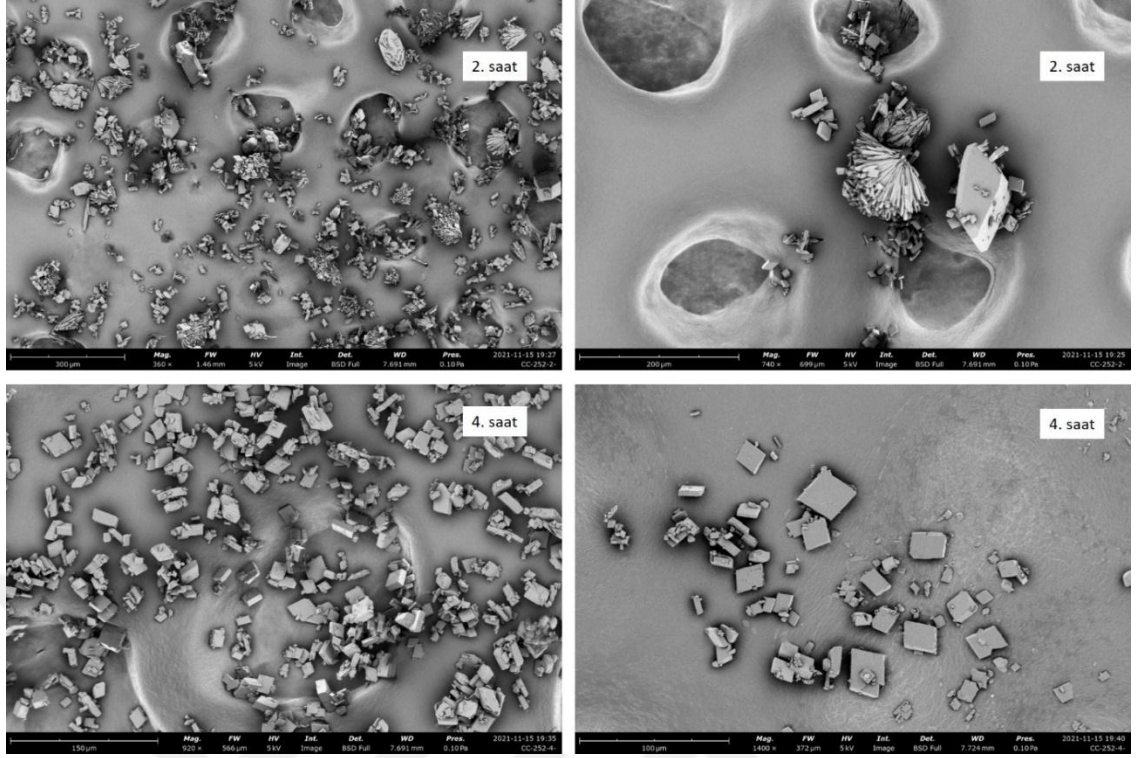
Şekil 5.86 CC-252 kristalizasyonunun için farklı sürelerde alınan PVM görüntüleri

CC-252 kodlu çalışma sırasında gerçekleştirilen XRD analizlerine ait desenler girdi bileşenlerine kıyasla Şekil 5.87’de paylaşılmıştır. Elde edilen veriler ilk iki saat içerisinde kokristallerin oluşmaya başladığını ardından üçüncü saatin içerisinde kokristale dönüşümün arttığı ve girdi bileşenlerinin miktarının azaldığı, üçüncü ve dördüncü saatler içerisinde dönüşümün tamamlanarak kompozisyonun tamamen kokristallerden oluştuğu değerlendirilmektedir.



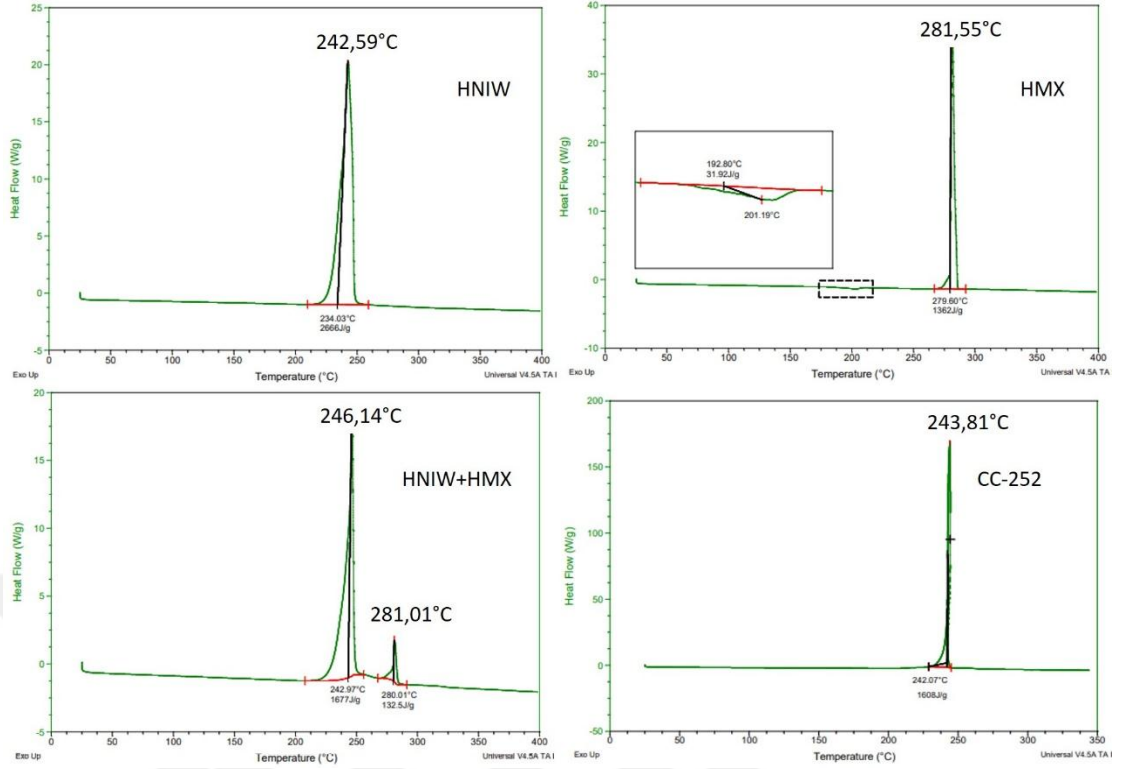
Şekil 5.87 CC-252 kristalizasyonu için elde edilen XRD desenleri ve karşılaştırmaları

CC-252 kristalizasyonu sırasında alınan numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 5.88’de paylaşılmıştır. İkinci saat numunesinden alınan görüntüler incelendiğinde düşük miktarda kokristaller ve girdi bileşenlerine ait kristaller görünmektedir. 4 saat numunesinden alınan görüntülerde ise tüm kristallerin kokristal yapısında olduğu ve yukarıda verilen çalışmalarda da elde edilen paralel yüzlü morfolojide kokristallerin elde edildiği değerlendirilmiştir.

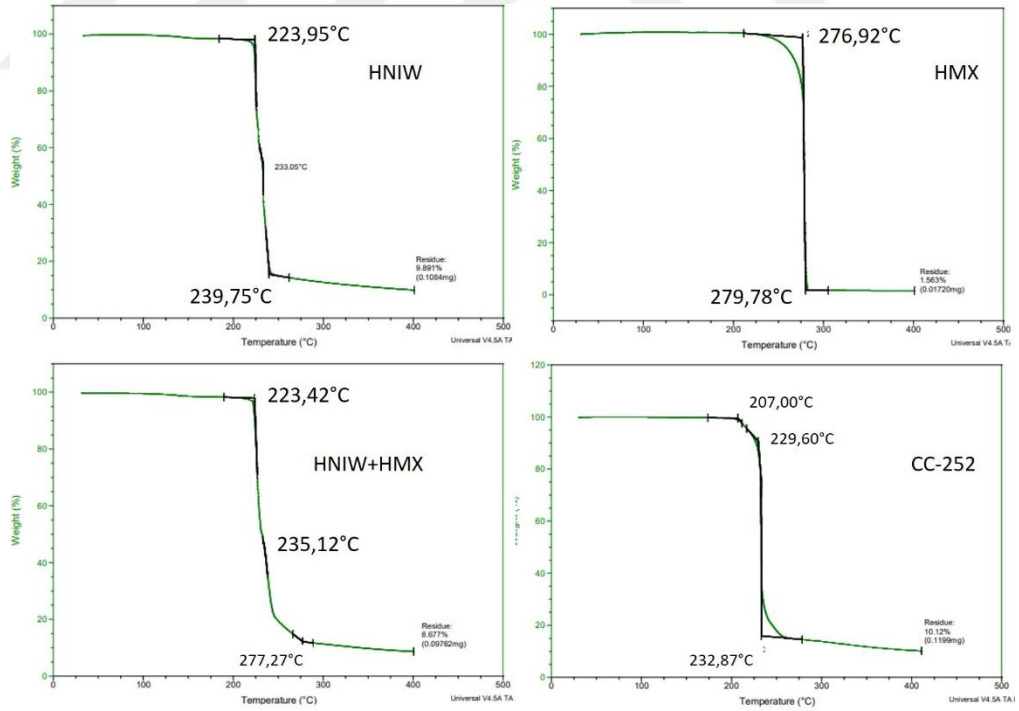


Şekil 5.88 CC-252 kristalizasyonu için elde edilen SEM görüntüleri

CC-252 kristalizasyonundan elde edilen HNIW/HMX kokristalleri termal davranışlarının belirlenebilmesi için DSC, TGA, vakum termal kararlılığı yönünden karakterize edilmiştir. DSC termogramları girdi bileşenleri ve karışımları ile birlikte Şekil 5.89’da, TGA termogramları ise Şekil 5.90’da paylaşılmıştır. CC-252 HNIW/HMX kokristallerine ait DSC termogramında tek bir ekzotermik pik gözlenmekte olup bu pik bozunma piki olarak değerlendirilmiştir. HNIW ve HMX karışımına ait termogram incelendiğinde ise ilki HNIW’ye, ikinci HMX’e ait iki farklı pik görülmektedir. CC-252 kokristalleri bozunma davranışının HNIW bozunma davranışına yakın olduğu değerlendirilmiştir. TGA termogramları incelendiğinde ise hem karışımın hem de CC-252 kodlu HNIW/HMX kokristallerinin iki basamaklı bir bozunma gösterdiği ancak bozunma başlangıcı sıcaklık değerlerinin birbirinden farklı olduğu gözlenmektedir.

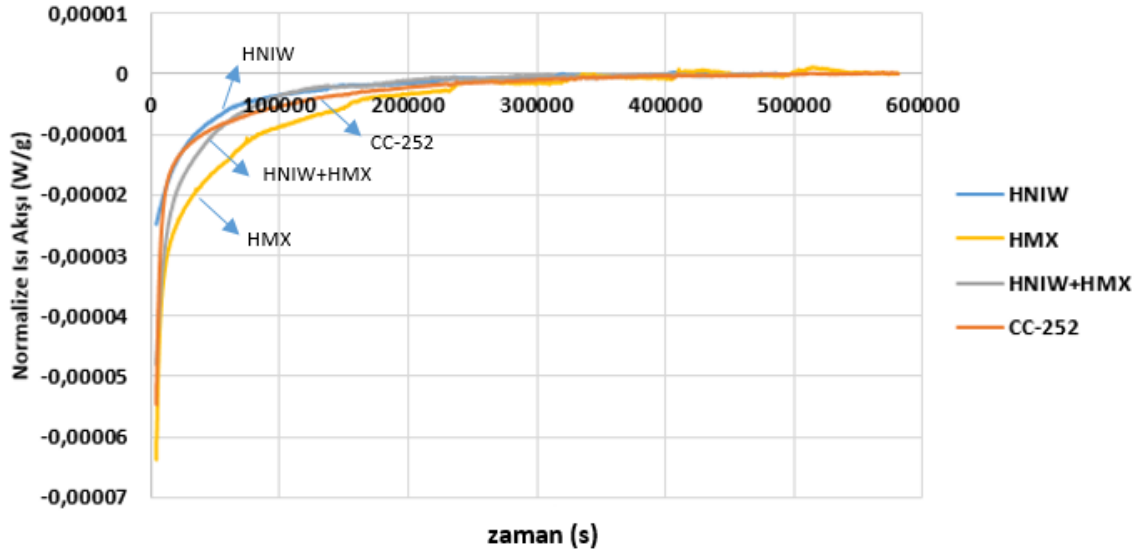


Şekil 5.89 CC-252 ve girdi bileşenleri için DSC termogramları



Şekil 5.90 CC-252 ve girdi bileşenleri için TGA termogramları

CC-252 için gerçekleştirilen HFC analizlerinden alınan veriler doğrultusunda çizilen elde edilen ısı akış eğrisi grafikleri girdi bileşenlerine kıyasla Şekil 5.91’de paylaşılmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde 10 yıllık bir davranışı simüle eden analiz süresi boyunca CC-252 HNIW/HMX kokristallerinin yapısını koruduğu, herhangi bir ileri reaksiyon oluşmadığı ya da faz değişimi gerçekleşmediği değerlendirilmiştir. CC-252 kokristallerinin HNIW’ye çok daha yakın bir ısı akış davranışı gösterdiği değerlendirilmiştir. Analiz sonunda toplam normalize ısı değerleri ayrıca incelenmiş bu değerler -1,6298 J/g olarak ölçülürken HNIW için -5,202 J/g, HMX için -2,5202 J/g, HNIW-HMX fiziksel karışımı içi ise -5,0788 J/g olarak ölçülmüştür.



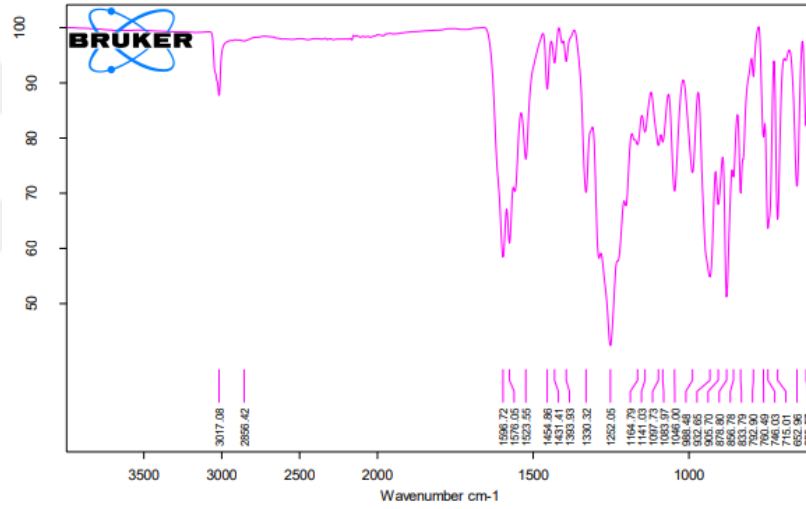
Şekil 5.91 CC-252 için elde edilen ısı akış eğrileri

CC-252, girdi bileşenleri ve girdi bileşenleri karışımı için gerçekleştirilen vakum termal kararlılığı test sonuçları Çizelge 5.22’de paylaşılmıştır. Elde edilen kokristallerin vakum kararlılık değerlerinin beta HNIW’ye kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.22 CC-252 ve girdi bileşenleri için vakum termal termal kararlılık değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-252
Vakum termal kararlılık, cm^3/g	0,813	0,198	1,002	0,337

CC-252 kristalizasyonundan elde edilen HNIW/HMX kokristalleri için FTIR analizleri gerçekleştirilmiş elde edilen spektrum Şekil 5.92’de verilmiştir. CC-236 kodlu HNIW/HMX kokristalleri ile aynı karakterde elde edilen FTIR spektrumu için CC-236’da yapılan yorumlar CC-252 için de geçerlidir.

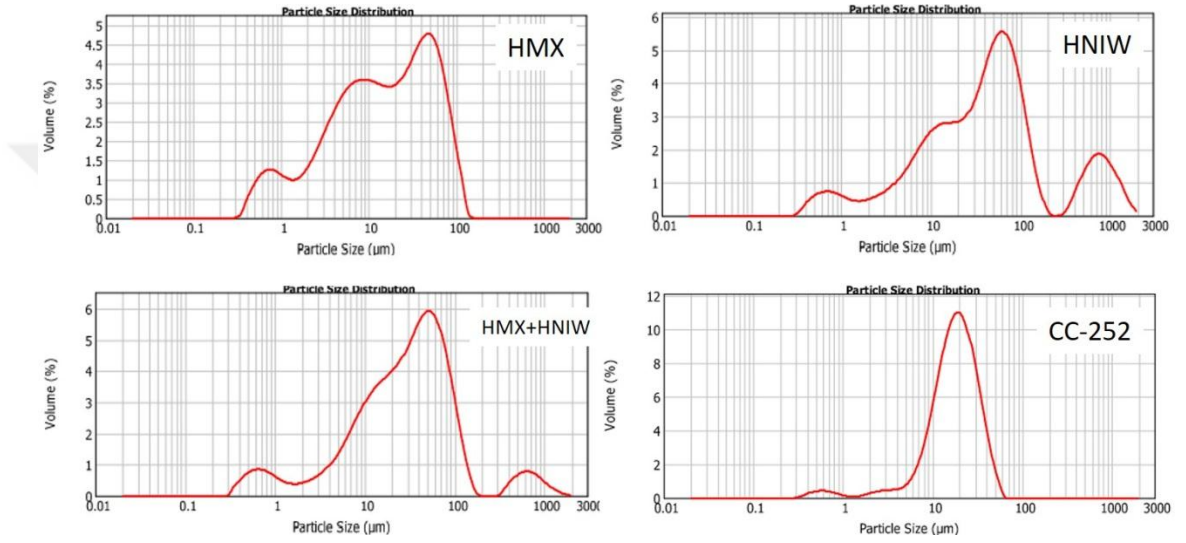


Şekil 5.92 CC-252 için FTIR spektrumu

CC-252 için $d(0,5)$ değeri üzerinden ortalama parçacık boyutu değerleri girdi bileşenlerine kıyasla Çizelge 5.23’te, parçacık boyut dağılımı grafikleri ise Şekil 5.93’te paylaşılmıştır. Analizler için test raporları EK-6’da verilmiştir. HNIW/HMX kokristalleri elde edilen diğer çalışmalara kıyasla farklı bir parçacık boyu dağılımı elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde CC-236’da kristalizasyon çözücüsü olarak kullanılan 2-propanol yerine CC-252’deki gibi etanol kullanıldığında daha düşük parçacık boyutuna sahip HNIW/HMX kokristalleri elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 5.23 CC-252, girdi bileşenleri ve karışımı için ortalama parçacık boyutları

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-252
Ortalama parçacık boyutu d(0,5) μm	42,696	14,80	30,914	17,921



Şekil 5.93 CC-252, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılımları

CC-252 kodlu çalışmadan elde edilen ürünün girdi bileşenleri ve karışımlarına kıyasla gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 5.24’te verilmiştir. Gerçekleştirilen testler için analiz raporları EK-5’te paylaşılmıştır. Elde edilen yoğunluk değerleri incelendiğinde CC-252 kodlu HNIW/HMX kokristallerinin gerçek yoğunluk değeri HMX’ten yüksek beta-HNIW ve HNIW-HMX karışımına kıyasla daha düşük olarak belirlenmiştir. Karışıma kıyasla düşük olmasının sebebi karışım içerisinde mol oranları ve molekül ağırlıklarına bağlı olarak kütleye HNIW’nin karışım içerisinde daha yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir.

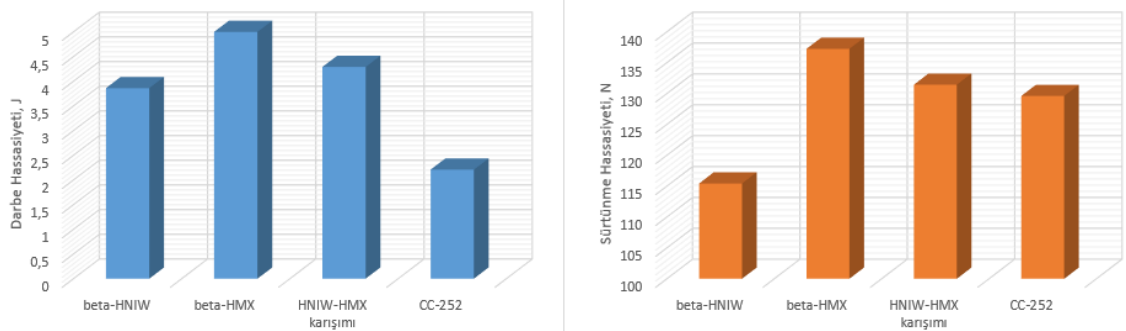
Çizelge 5.24 CC-252, girdi bileşenleri ve karışımı için gerçek yoğunluk değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-252
Yoğunluk, g/cm ³	1,9718	1,8828	1,9374	1,9268

CC-252 HNIW/HMX kokristallerinin girdi bileşenleri ve fiziksel karışımlarına kıyasla darbe-sürtünme hassasiyeti değerleri Çizelge 5.25'te, grafikleri ise Şekil 5.94'te verilmiştir. Darbe hassasiyeti için test raporları EK-3'te, sürtünme hassasiyeti için test raporları EK-4'te paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde çalışmalardan elde edilen diğer HNIW/HMX kokristalleri gibi CC-252 kokristallerinin de darbe yönünden beta-HNIW'ye kıyasla daha hassas ancak sürtünme hassasiyeti yönünden daha düşük hassasiyet gösterdiği gözlenmiştir.

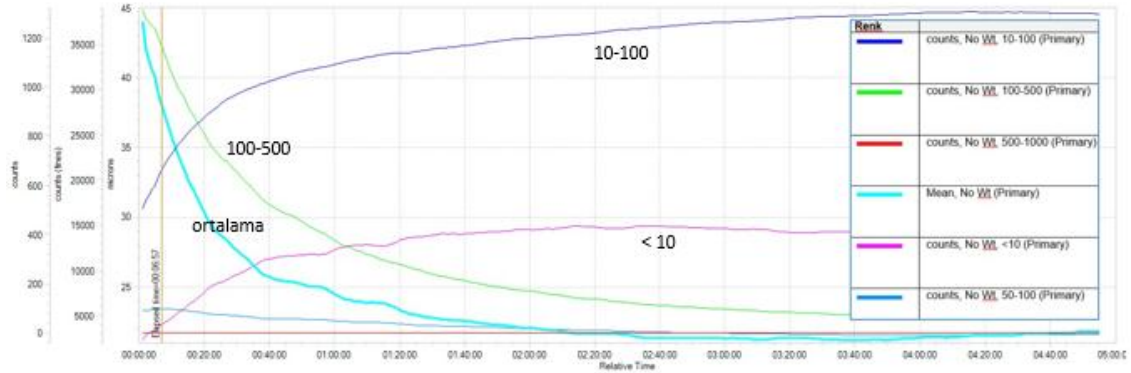
Çizelge 5.25 CC-252 ve girdi bileşenleri için darbe-sürtünme hassasiyeti değerleri

	beta-HNIW	beta-HMX	HNIW-HMX karışımı	CC-252
Darbe Hassasiyeti, J	3,86	5,00	4,29	2,21
Sürtünme Hassasiyeti, N	115,43	137,23	131,43	129,60

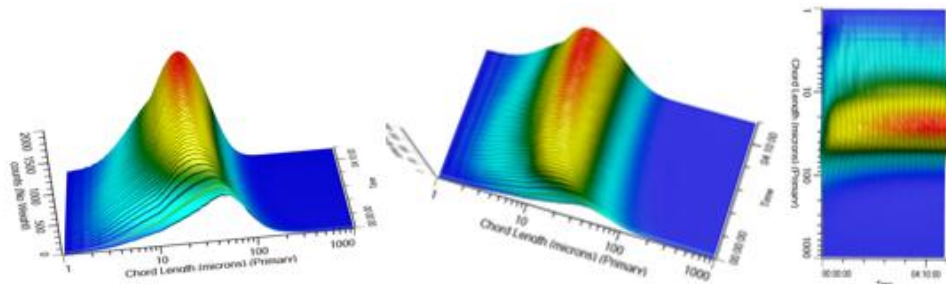


Şekil 5.94 CC-252 ve girdi bileşenleri için darbe-sürtünme hassasiyeti grafikleri

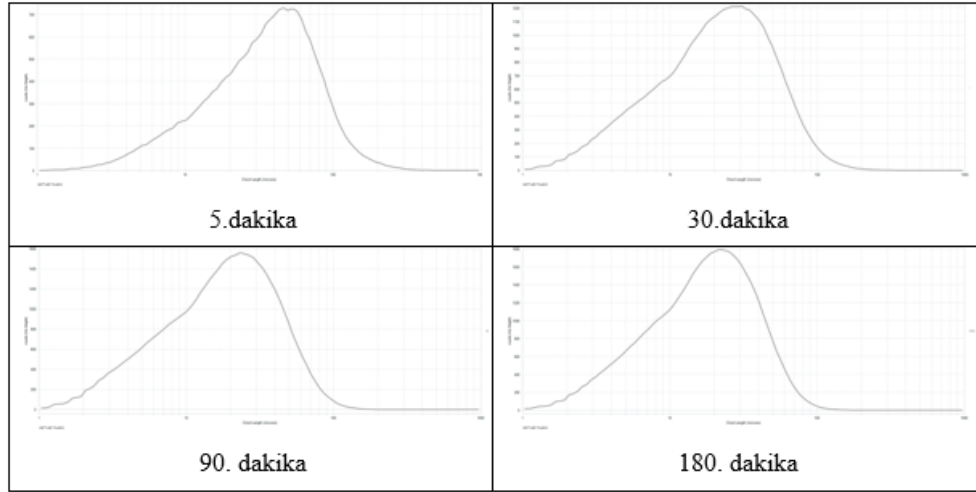
CC-253 kodlu çalışmada CC-229 kodlu çalışmanın ölçek büyütmesi gerçekleştirilmiş ve kristalizasyon sırasında FBRM, PVM ile dakikada bir olmak üzere veri toplanmış, belirli periyotlarda alınan numuneler ile XRD analizleri gerçekleştirilerek kristalizasyonun süreci takip edilmiştir. FBRM analizlerinden elde edilen trend grafiği Şekil 5.95'te paylaşılmış, ortalama parçacık boyut dağılımı üzerinden tüm veriler üç boyutlu grafikler halinde Şekil 5.96'da verilmiştir. Belirli aralıklarda ortalama parçacık boyutu grafikleri ise Şekil 5.97'de paylaşılmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde 100-500 mikron parçacık boyut aralığındaki taneciklerin başlangıçtan itibaren keskin bir şekilde düştüğü, buna karşın 10 mikron altı parçacıkların sayısının ve 10-100 mikron parçacık boyut aralığındaki taneciklerin sayısının keskin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durumun aglomere parçacıkların dağılması ardından kokristallerin benzer parçacık boyutunda oluşması ile ilişkilendirilmiştir. Aglomere parçacıkların dağıldığı PVM görüntüleri ile tespit edilmiştir.



Şekil 5.95 CC-253 kristalizasyonu sırasında toplanmış olan FBRM verisi

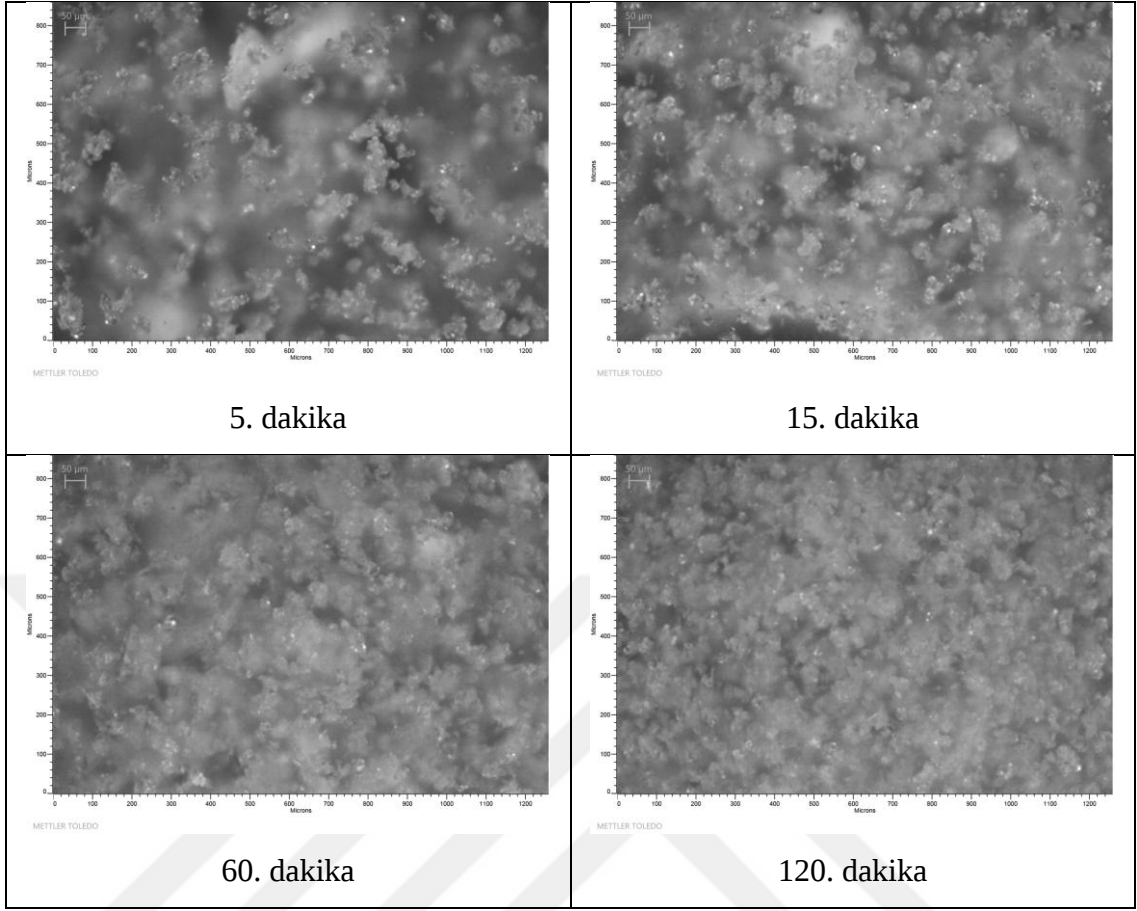


Şekil 5.96 CC-253 kristalizasyonu sırasında toplanan FBRM verisi için 3 boyutlu grafikler



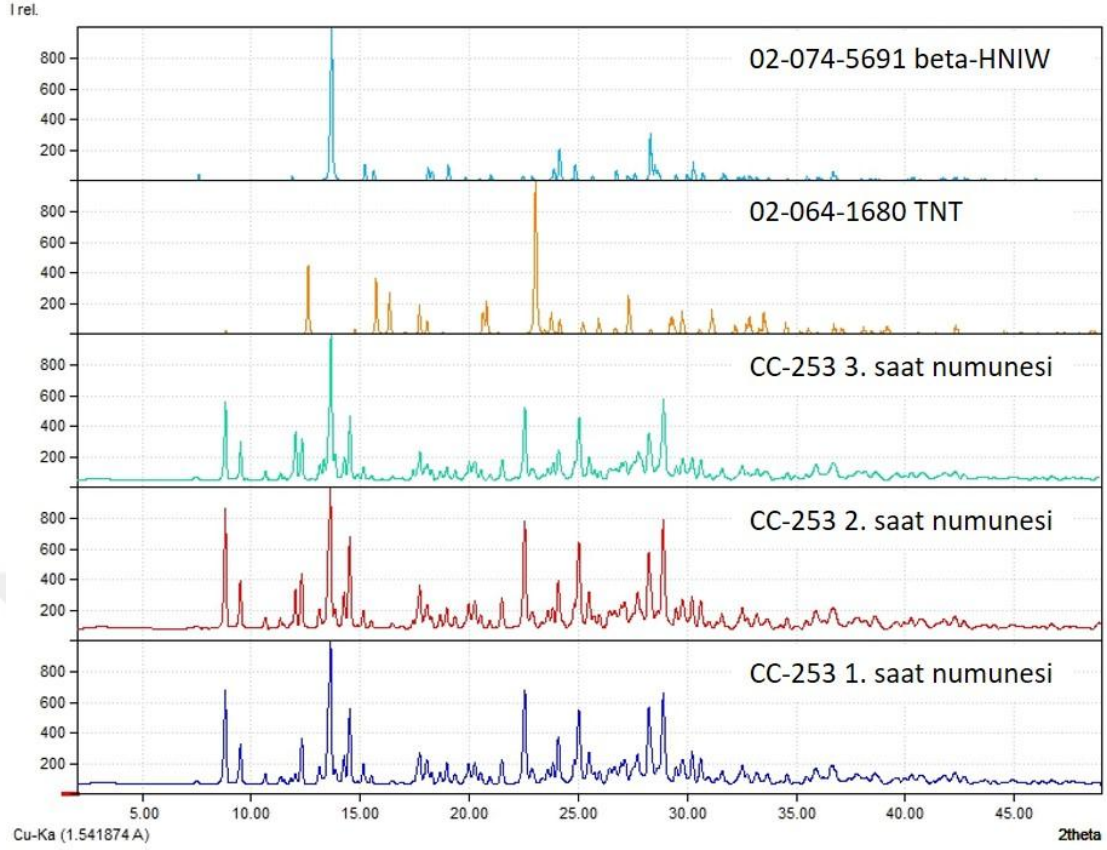
Şekil 5.97 CC-253 kristalizasyonu sırasında ortalama dağılım eğrileri

CC-253 kokristalizasyonu sırasında farklı zaman dilimlerinde PVM probu ile alınan görüntüleri Şekil 5.98’de paylaşılmıştır. PVM görüntüleri incelendiğinde FBRM’de gözlenmiş olan parçacık boyutu değişim trendlerini destekler şekilde başlangıçta aglomere parçacıkların dağıldığı ardından kokristalizasyonun başlaması ile birlikte girdi bileşenlerinden farklı kristal yapılarının oluştuğu gözlenmiştir.



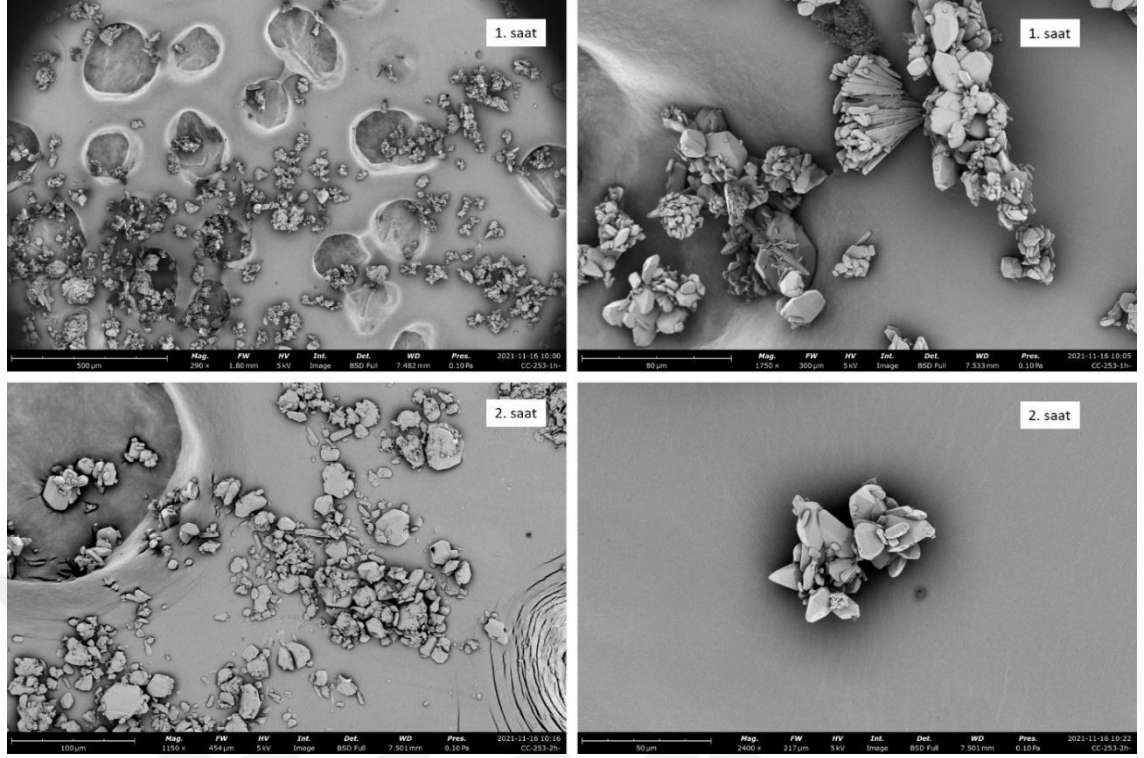
Şekil 5.98 CC-252 kristalizasyonu sırasında alınmış olan PVM görüntüleri

CC-253 kodlu çalışma sırasında belirli periyotlarla alınan numuneler ile gerçekleştirilen XRD analizlerine ait desenler girdi bileşenlerine kıyasla Şekil 5.99'da paylaşılmıştır. Elde edilen veriler ilk saat içerisinde HNIW/TNT kokristallerinin oluşmaya başladığını ve ikinci saat içerisinde kokristale dönüşümün tamamlandığı değerlendirilmiştir.



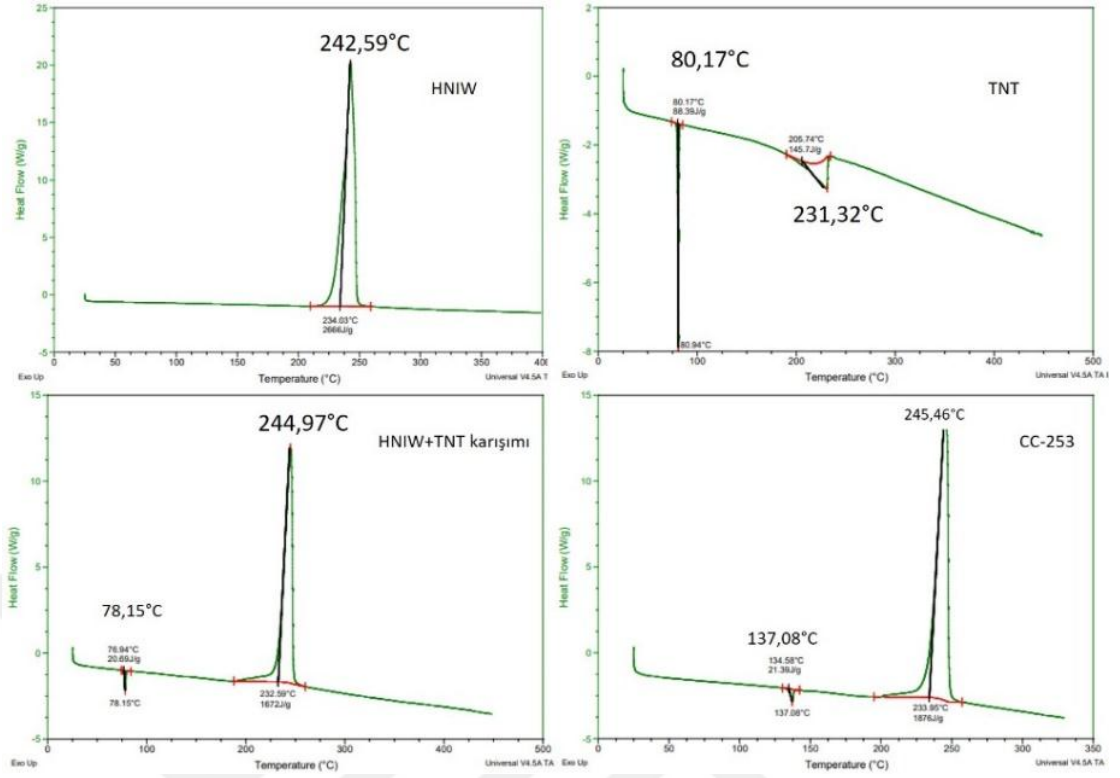
Şekil 5.99 CC-253 kristalizasyonu sırasında alınan numuneler için XRD analizleri

CC-253 kristalizasyonu sırasında alınan numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 5.100’de paylaşılmıştır. Elde edilen görüntüler incelendiğinde 1. saat numunesinde girdi bileşenleri ve kokristaller bir arada gözlenirken 2. saat numunesinde girdi bileşenlerine ait kristallerin gözlenmediği, prizmatik yapıda yeni kristallerin gözlendiği ve tamamen HNIW/TNT kokristallerinden oluştuğu değerlendirilmiştir.

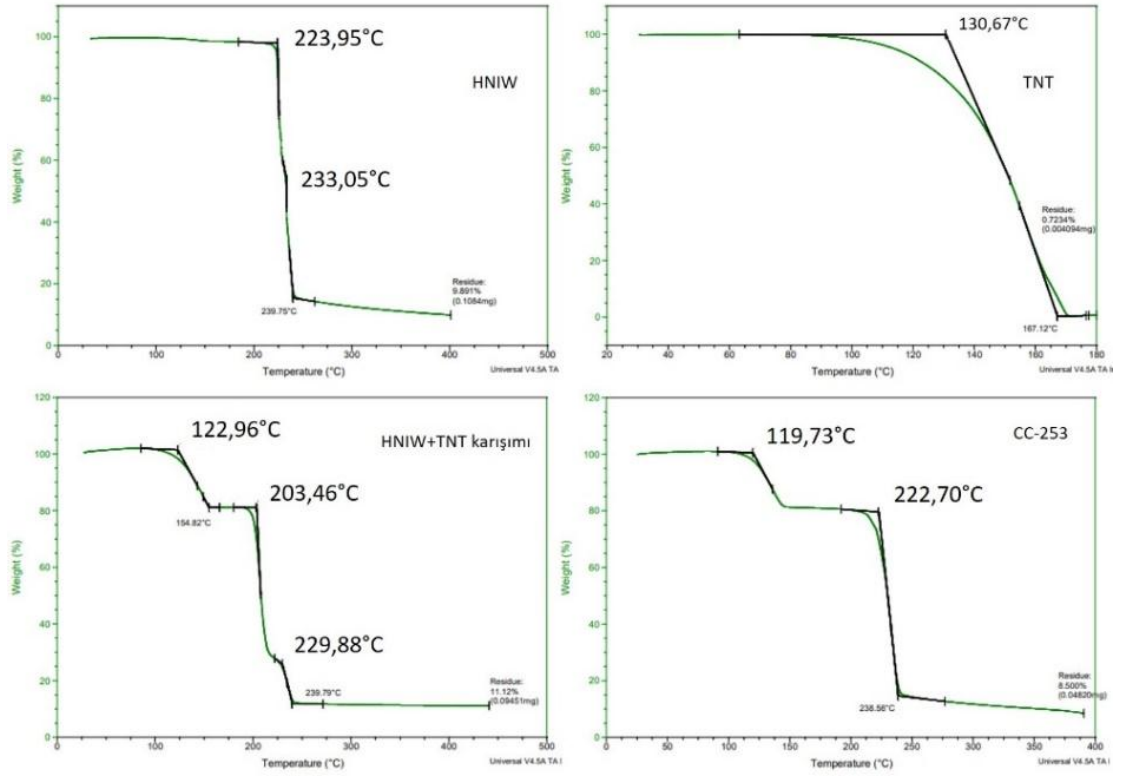


Şekil 5.100 CC-253 kristalizasyonundan elde edilen SEM görüntüleri

CC-253 kristalizasyonundan elde edilen HNIW/TNT kokristalleri termal davranışlarının belirlenebilmesi için DSC, TGA, vakum termal kararlılığı ve HFC yönünden karakterize edilmiştir. DSC termogramları girdi bileşenleri ve karışımları ile birlikte Şekil 5.101’de, TGA termogramları ise Şekil 5.102 ‘te paylaşılmıştır. DSC termogramları incelendiğinde TNT’nin 80°C civarında gösterdiği endotermik pik erime pikine ait olup aynı erime piki 78°C civarında HNIW/TNT karışımında da gözlenmektedir. CC-253 HNIW/TNT kokristallerinin termogramı incelendiğinde ise 80°C civarında herhangi bir endotermik pik görünmediği, 137°C civarında endotermik bir pik gözleendiği değerlendirilmiştir. CC-253 termogramında gözlenen ekzotermik pikin sıcaklık değerinin ise hem HNIW hem de HNIW+TNT karışımında gözlenen ekzotermik pik sıcaklıklarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. TGA termogramları incelendiğinde ise CC-253 kodlu kokristallerin 2 basamaklı bir bozunma, HNIW+TNT karışımının ise 3 basamaklı bir bozunma gösterdiği gözlenmiştir. DSC ve TGA yönünden CC-253 kokristallerinin girdi bileşenleri ve karışımlarına kıyasla farklı bir termal davranış gösterdiği değerlendirilmiştir.

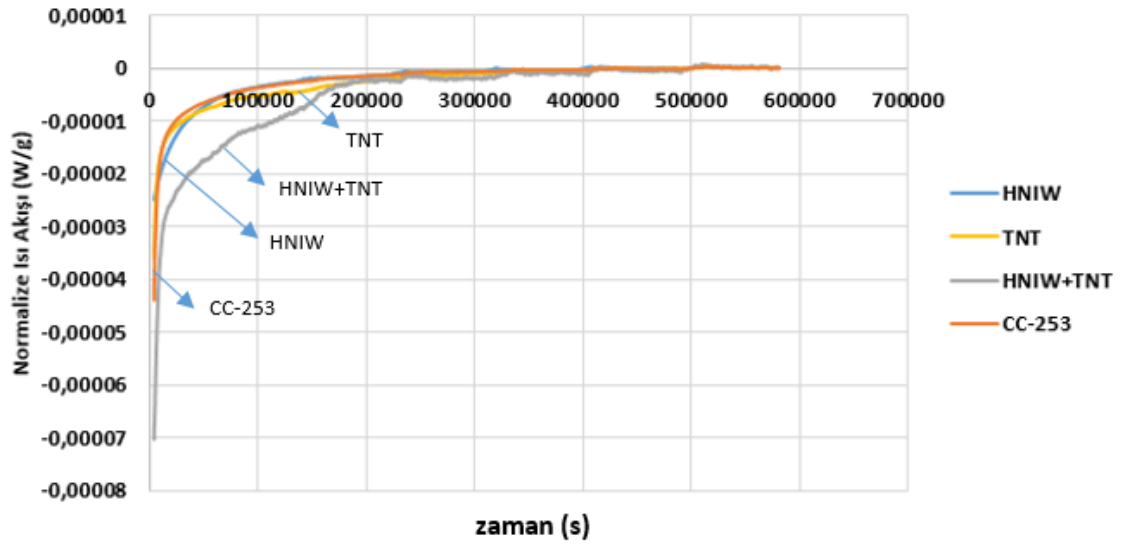


Şekil 5.101 CC-253 ve girdi bileşenleri için DSC termogramları



Şekil 5.102 CC-253 ve girdi bileşenleri için TGA termogramları

CC-253 HNIW/TNT kokristallerinin HFC analizlerinden elde edilen ısı akış eğrisi girdi bileşenleri fiziksel karışımlarına kıyasla Şekil 5.103'te verilmiştir. Elde edilen grafikler incelendiğinde CC-253 kokristallerinin termal davranışının HNIW'ye daha yakın olduğu değerlendirilmiştir. CC-248 kodlu çalışmada da bahsedildiği gibi HNIW+TNT fiziksel karışımında malzemeler arasında bir etkileşim olabileceği ve eğrinin bu sebeple karışımı oluşturan bileşenlerden farklı davranıyor olabileceği değerlendirilmiştir. CC-253 eğrisi incelendiğinde kararlı davrandığı ve test süresi boyunca herhangi bir ileri reaksiyonun gerçekleşmediği, faz değişiminin olmadığı ya da kokristal yapısının bozulmadığı değerlendirilmiştir. Normalize ısı değerleri yönünden incelendiğinde ise toplam analiz sonunda HNIW için -5,2024 J/g, TNT için -1,4768 J/g, HNIW+TNT fiziksel karışımı için -2,8554 J/g olarak belirlenmişken CC-253 HNIW/TNT kokristalleri için bu değer -1,1547 J/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.103 CC-253 ve girdi bileşenleri için normalize ısı akış eğrileri

CC-253 kokristalleri ve girdi bileşenleri için vakum termal kararlılığı test sonuçları Çizelge 5.26'da verilmiştir. Vakum termal kararlılık değeri yönünden kokristaller beta-HNIW'ye kıyasla çok daha yüksek kararlılık göstermiştir.

Çizelge 5.26 CC-253 ve girdi bileşenleri için vakum termal kararlılığı değerleri

	beta-HNIW	TNT	HNIW-TNT karışımı	CC-253
Vakum termal kararlılık, cm ³ /g	0,813	0,192	1,223	0,363

CC-253 kristalizasyonundan elde edilen HNIW/TNT kokristalleri için FTIR analizleri için spektrum olarak Şekil 5.104'te verilmiştir. Elde edilen spektrum CC-248 ile birebir olup CC-248 için yapılan yorumlar CC-253 için de geçerlidir.

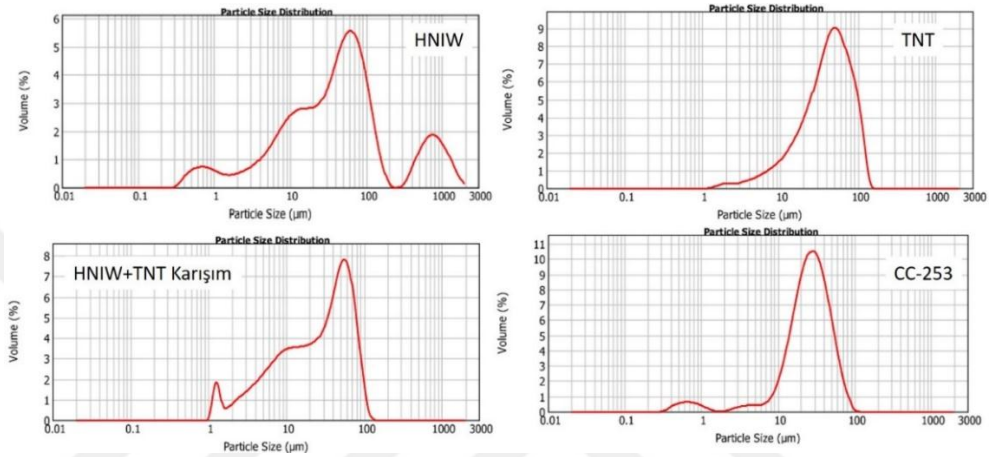


Şekil 5.104 CC-253 için FTIR spektrumu

CC-253 için d(0,5) değeri üzerinden ortalama parçacık boyutu değerleri girdi bileşenlerine kıyasla Çizelge 5.26'da, parçacık boyut dağılımı grafikleri ise Şekil 5.105'te paylaşılmıştır. Parçacık boyutu analiz raporları EK-6'da paylaşılmıştır. CC-248 HNIW/TNT kokristallerine kıyasla daha büyük ortalama tanecik boyutu değerleri gözlenmiş olup benzer şekilde gerçekleştirilen HNIW/HMX kokristalizasyonlarında gözlemlendiği gibi ultrasonik destekli yürütülen kokristalizasyon çalışmalarına kıyasla daha büyük tanecikler elde edilmiştir.

Çizelge 5.27 CC-253 ve girdi bileşenleri için ortalama parçacık boyutları

	beta-HNIW	TNT	HNIW-TNT Karışımı	CC-253
Ortalama parçacık boyutu $d(0,5) \mu\text{m}$	42,696	14,80	30,914	26,226



Şekil 5.105 CC-253, girdi bileşenleri ve karışımı için parçacık boyut dağılımları

CC-253 kodlu çalışmadan elde edilen ürünün girdi bileşenleri ve karışımlarına kıyasla gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 5.28’de verilmiştir. Gerçek yoğunluk testleri için analiz raporları EK-5’te paylaşılmıştır. Elde edilen yoğunluk değerleri incelendiğinde CC-253 kodlu HNIW/TNT kokristallerinin gerçek yoğunluk değeri TNT’den yüksek beta HNIW ve HNIW-HMX karışımına kıyasla daha düşük olarak belirlenmiştir. Karışıma kıyasla düşük olmasının sebebi karışım içerisinde mol oranları ve molekül ağırlıklarına bağlı olarak kütlece HNIW’nin karışım içerisinde daha yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir.

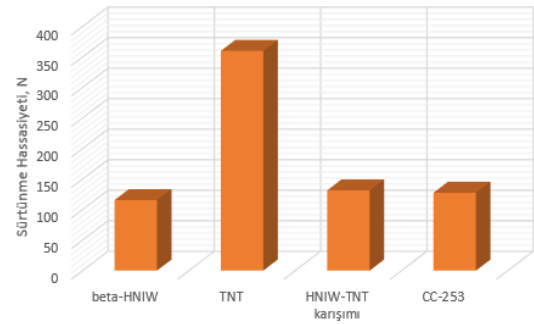
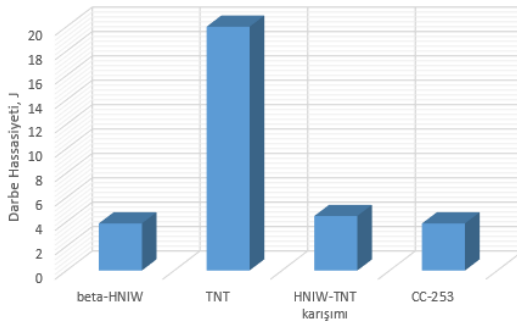
Çizelge 5.28 CC-253 ve girdi bileşenleri için gerçek yoğunluk değerleri

	beta-HNIW	TNT	HNIW-TNT karışımı	CC-253
Yoğunluk, g/cm^3	1,9718	1,6383	1,9374	1,9268

CC-253 kokristalleri için gerçekleştirilen darbe sürtünme hassasiyeti testleri için elde edilen sonuçlar girdi bileşenlerine kıyasla Çizelge 5.29’da, grafikleri ise 5.106’da verilmiştir. Darbe hassasiyeti analiz raporları EK-3’te, sürtünme hassasiyeti analiz raporları ise EK-4’te paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde CC-253 HNIW/TNT kokristallerinin beta-HNIW’ye kıyasla aynı darbe hassasiyetine sahip olduğu, sürtünme hassasiyeti yönünden ise daha az hassasiyete sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.29 CC-253 ve girdi bileşenleri için darbe-sürtünme hassasiyeti değerleri

	beta-HNIW	TNT	HNIW-TNT karışımı	CC-253
Darbe Hassasiyeti, J	3,86	> 20	4,47	3,86
Sürtünme Hassasiyeti, N	115,43	> 360	131,43	127,47



Şekil 5.106 CC-253 ve girdi bileşenleri için darbe-sürtünme hassasiyeti grafikleri

Gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde 5 farklı yöntemle 4 farklı parçacık boyutunda HNIW/HMX kokristalleri elde edilmiştir. Literatürdeki yöntemlerden farklı bir yöntem geliştirilerek çözelti ortamında ultrasonik destekli olarak kokristalizasyon gerçekleştirilerek kokristal elde edilme süresi çok daha kısa hale getirilmiş, ayrıca yüksek kalitede kokristaller elde edilmiştir. Literatürdeki benzer yöntemlerle bu çalışma kapsamında elde edilen kokristaller için ise literatürde verisi bulunmayan

karakterizasyon yöntemleri kullanılarak kokristallerin oluşum dinamikleri açıklığa kavuşturulmuştur. Çalışmalar kapsamında ölçekleri büyütülmüş olarak elde edilen HNIW/HMX kokristalleri için özet tablo Çizelge 5.30'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Özet olarak verilen tabloda yalnızca saf halde elde edilen kokristallere yer verilmiş, kokristal ve girdi bileşenleri karışımı şekilde elde edilen çalışmalar kapsamamıştır. Karşılaştırma tablosu incelendiğinde en yüksek yoğunluk değerinin ve en düşük ortalama parçacık boyutu değerinin CC-239'da, en yüksek termal kararlılık değerlerinin CC-236'da, en düşük sürtünme hassasiyeti değerinin CC-237'de, en düşük darbe hassasiyetinin ise CC-236'da elde edildiği görülmektedir. Elde edilen farklı değerlere ve davranışlara sahip HNIW/HMX kokristalleri farklı uygulama isterlerine göre seçilerek harp başlığı uygulamalarında, roket yakıtı formülasyonlarında ya da detonatör sistemlerinde kullanım potansiyeline sahiptir.

Çizelge 5.30 Çalışmalarda elde edilen HNIW/HMX kokristallerinin karşılaştırılması

Değer	CC-236	CC-236USM	CC-237	CC-239	CC-252
Yoğunluk, g/cm ³	1,9204	1,9471	1,9354	1,9694	1,9268
Parçacık Boyutu, µm	32,450	32,058	9,479	5,003	17,921
Vakum termal kararlılık, cm ³ /g	0,080	0,218	0,484	0,153	0,337
DSC, °C	240,55	240,57	239,94	242,22	243,81
TGA, °C	233,30	206, 230	232,39	223,71	207,00 / 229,60
Darbe Hassasiyeti, J	3,86	2,10	1,62	2,10	2,21
Sürtünme Hassasiyeti, N	128,00	128,00	138,46	116,80	129,60

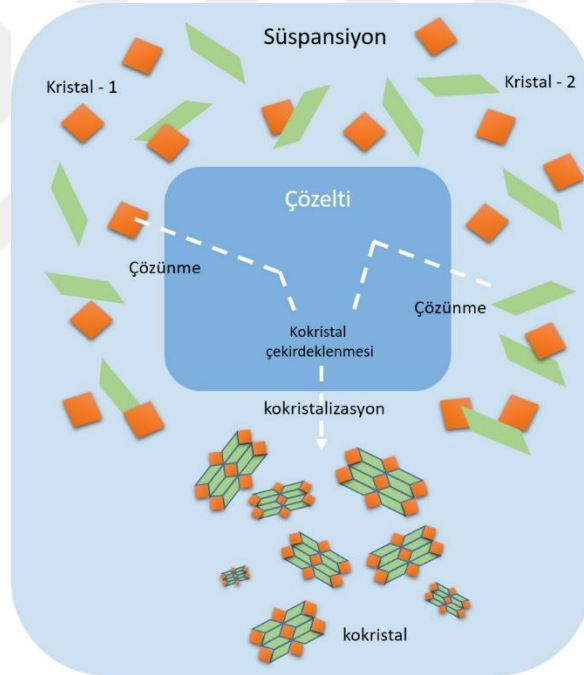
HNIW/TNT eldesine yönelik gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde 2 farklı yöntemle saf halde ürün elde edilmiş, literatürdeki yöntemlerden farklı olarak ultrasonik destekli çözelti ortamında kokristalizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek 15 dakikanın altında kokristaller elde edilmiştir. HNIW/TNT kokristalleri için özet tablo Çizelge 5.31’de paylaşılmıştır. Tablo incelendiğinde ultrasonik destekli çözelti ortamında kokristalizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen CC-248 kokristallerinin ortalama parçacık boyutunun CC-253 kokristallerine kıyasla daha düşük olduğu buna karşın darbe hassasiyeti ve sürtünme hassasiyeti yönünden daha hassas olduğu, aynı zamanda termal olarak bir miktar daha az kararlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.31 Çalışmalarda elde edilen HNIW/TNT kokristallerinin karşılaştırılması

Değer	CC-248	CC-253
Yoğunluk, g/cm ³	1,9323	1,9268
Parçacık Boyutu, µm	10,986	26,226
Vakum termal kararlılık, cm ³ /g	0,446	0,363
DSC, °C	Endo. 129,79 Ekzo. 243,86	Endo. 137,08 Ekzo. 245,46
TGA, °C	122,90 / 229,14	119,73 / 222,70
Darbe Hassasiyeti, J	3,10	3,86
Sürtünme Hassasiyeti, N	121,07	127,47

Çalışmalar kapsamında HNIW/HMX ve HNIW/TNT eldesine yönelik çözelti ortamında mekanik karıştırma ya da ultrasonik destekli olarak gerçekleştirilen çalışmalarda kristalizasyon sırasında alınan numuneler ile ya da çevrim içi gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları ile kokristal oluşum süreleri, oluşum şekilleri ya da kristal büyüme şekilleri açıklanmaya çalışılmıştır. Bu kapsamda yoğun olarak XRD, FBRM, PVM ve SEM karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Karakterizasyon yöntemlerinden elde edilen veriler doğrultusunda değerlendirme yapıldığında kristalizasyon ortamında çözücü fazında sürekli olarak süper doymun çözelti ayrıca sürekli olarak bir süspansiyon yapısı bulunmaktadır. Çözelti içerisinde bulunan girdi

bileşenleri birbirleriyle hidrojen bağları ya da diğer ikincil etkileşimler ile daha büyük yapılar, kokristal olarak adlandırılan supramoleküller oluşturmakta, oluşan bu büyük yapılar çözelti ortamından ayrılarak süspansiyon fazına geçmektedir. Çözeltiden ayrılan supramoleküllerin yerine süspansiyondaki girdi bileşenleri geçmektedir. Girdi bileşenlerinin tamamı bu dönüşümü gerçekleştirerek çözünme ve çözeltiden ayrılma döngüsünü süspansiyon fazında girdi bileşenleri kalmayana kadar devam etmektedir. İlk kokristallerin oluşmasıyla bu kokristaller çekirdeklenme noktası oluşturmakta ve tohum kristali gibi davranarak ilgili döngünün hızının artmasını sağlamaktadır. Elde edilen veriler doğrultusunda önerilen bu kokristalizasyon mekanizması şematik olarak Şekil 5.107’de gösterilmiştir.



Şekil 5.107 Çözelti ortamında kokristalizasyon için şematik gösterim

5.3 Detonatör Testleri İçin Araştırma Bulguları ve Tartışma

Gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen ürünlerin uygulamada da değerlendirilmesi ve performansının incelenmesi amacıyla düşük enerjili patlayan folyolu başlatıcı detonatör sistemlerinde kullanımına yönelik test faaliyetleri yürütülmüştür. Bu kapsamda elde edilen HNIW/HMX kokristallerinin kullanımı değerlendirilmiş, diğer

çalışmalardan elde edilen kokristallere kıyasla daha düşük parçacık boyutuna sahip olması ve preslenmeye daha yaktın olacağı öngörölerek CC-239 kodlu çalışmadan elde edilen kokristaller kuvvet kontrollü pres kullanılarak pelet haline getirilmiştir. Preslenen peletler için pres parametreleri, kullanılan miktar ve ulaşılan pelet yoğunluğu için değerler Çizelge 5.32’de, peletlerin görünümü ise şekil 5.108’de paylaşılmıştır.

Çizelge 5.32 Preslenen peletlerin değerleri

Pelet No:	Ağırlık, mg	Boy, mm	Kuvvet, N	Yoğunluk, g/cm ³
1	124	3,9	3000	1,65
2	124	3,87	3300	1,66
3	125	3,91	3300	1,66
4	125	3,89	3300	1,66
5	123	3,86	3300	1,66
6	125	3,90	3300	1,66



şekil 5.108 Pelet haline getirilmiş CC-239 HNIW/HMX kokristallerinin görünümü

Görünümü şekil 5.109’da verilen ateşleme düzeneği kullanılarak iki farklı konfigürasyonda ateşleme yapılmıştır. İlk konfigürasyonda içerisinde HNS patlayıcısı bulunan LEEFI detonatörü kullanılmış, elik malzemeden üretilmiş şahit plaka ile detonatör arasına HNIW/HMX kokristali peleti yerleştirilmiştir. İkinci konfigürasyonda ise LEEFI detonatörüne doğrudan kokristal peleti yerleştirilmiş ve şahit plaka üzerine konumlandırılmıştır. İkinci konfigürasyon için görünüm şekil 5.110’da verilmiştir.



Şekil 5.109 Detonatör testlerinin gerçekleştirildiği test düzeneği

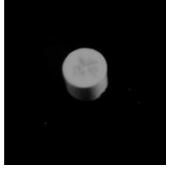


Şekil 5.110 Ateşleme konfigürasyonu görünümü

Literatürde enerjik kokristallerin detonatörlerde kullanımına yönelik kısıtlı bilgi bulunması sebebiyle HNIW/HMX kokristallerinin ateşlenip ateşlenemeyeceğinin belirlenmesi için basılmış olan pelet detonasyon zinciri şeklinde içerisinde HNS peleti bulunan LEEFI detonatörü önüne yerleştirilmiş ve 1450 V akımda 2 adet ateşleme yapılmıştır. Her iki ateşlemede de şahit plaka üzerinde açılan çukurdan kokristallerin ateşlendiği belirlenmiştir. Ateşlemelerden sonra şahit plakaların görünümü ve çukur derinlikleri Çizelge 5.32’de paylaşılmıştır. İçerisinde HNS bulunan LEEFI ile başarılı bir şekilde ateşlenmiş olan kokristal peletleri daha sonra doğrudan LEEFI çipi üzerine yerleştirilmiş (HNS yerine kokristaller yerleştirilmiştir) ve 2000 V’tan başlayarak sırasıyla 1400 V, 1300 V, 1200 V verilerek ateşlenip ateşlenmediği incelenmiştir. Belirtilen voltaj değerlerinde tüm peletler ateşlenmiş ve çukur derinlikleri ölçülmüştür. Şahit plakaların görünümleri ve çukur derinlikleri Çizelge 5.33’te paylaşılmıştır. Detonatörlerde güvenlik ön seviyede olduğu için ateşlenme sınır değerlerinin yanında ateşlenmeme değeri isteri de bulunmaktadır. Bu değerde ateşlenip ateşlenmediğinin belirlenmesi için 650 V değerinde ayrıca bir ateşleme daha gerçekleştirilmiştir. Ateşleme sonucunda peletin olması beklendiği gibi ateşlenmediği gözlenmiş, test

sonrasında peletin görünümü Çizelge 5.33'te verilmiştir. Peletin üzerinde gözlenen siyah izler detonatörün çalıştığı ve kokristal peletin ateşlenmediğine işaret etmektedir.

Çizelge 5.33 Ateşleme testleri sonuçları

Pelet No:	Konf.	Ateşleme değeri ve Çukur Derinliği	Pelet Görünümü
1	1	Ateşleme voltajı: 1450 V Ölçülen derinlik: 0,65 mm	
2	1	Ateşleme voltajı: 1450 V Ölçülen derinlik: 0,60 mm	
3	2	Ateşleme voltajı: 2000 V Ölçülen derinlik: 0,45 mm	
4	2	Ateşleme voltajı: 1400 V Ölçülen derinlik: 0,46 mm	
5	2	Ateşleme voltajı: 1300 V Ölçülen derinlik: 0,60 mm	
6	2	Ateşleme voltajı: 1200 V Ölçülen derinlik: 0,60 mm	
6	2	Ateşleme voltajı: 650 V	

Elde edilen ateşleme sonuçları incelendiğinde CC-239 koduyla elde edilen HNIW/HMX kokristallerinin LEEFI detonatörlerinde kullanım potansiyeli olduğu değerlendirilmiştir. Peletlerin maksimum yoğunluk değerine basılmamış olmasına rağmen 2000 V, 1400 V, 1300 V, 1200 V değerlerinde ateşlenebiliyor olması ve şahit plaka üzerinde 0,60 mm civarında çukur oluşturabiliyor olması kullanım potansiyeli için net kanıtlar oluşturmaktadır. Yalnızca içerisinde HNS bulunan detonatörün şahit plaka üzerinde açabildiği çukurun değeri 0,45 mm civarında iken HNIW/HMX kokristallerinin açmış olduğu 0,60 mm’lik çukurlar daha yüksek yoğunlukta preslenebilecek peletler ile farklı detonatör tiplerinde de kullanılabilirliğine işaret etmektedir.



6. SONUÇ

Enerjik malzemelerin çeşitli özelliklerinin iyileştirilmesi ve özgün özelliklere sahip enerjik malzemelerin elde edilmesine yönelik gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında elliye yakın çalışma yürütülmüş bu çalışmaların otuzundan olumlu sonuç alınamamış, dört adedinde kokristaller ve girdi bileşenlerinin karışımı elde edilmiş, geri kalanında ise HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristalleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Olumlu sonuç alınamayan ya da karışım halinde ürün elde edilen çalışmaların verisi de tez içerisinde kapsanarak literatüre ayrıca katkı sağlanmaya çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında yürütülen FBRM, PVM gibi literatürde sık karşılaşılamayan karakterizasyon yöntemlerinin kullanılması ve kinetik çalışma prensibi ile faz dönüşümlerinin ya da kokristal yapısının oluşumunun incelenmesiyle literatüre katkıda bulunulmuştur.

Literatürdeki kokristalizasyon yöntemlerinden farklı olarak ultrasonik destekli çözelti ortamında kokristalizasyon yöntemi geliştirilerek literatürdeki çalışmalara kıyasla çok daha kısa sürelerde yüksek saflık ve kalite kokristaller elde edilmiştir. HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristalleri eldesi için geliştirilen yeni yöntemlerle birlikte 5 farklı kokristal elde edilmiştir. Elde edilen kokristallerin FBRM, PVM, SEM, ReactIR, XRD, FTIR, DSC, TGA, vakum termal kararlılığı, HFC, parçacık boyut dağılımı, helyum piknometresi, darbe hassasiyeti, sürtünme hassasiyeti şeklinde onun üzerinde karakterizasyon yöntemi kullanılarak detaylı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Literatürde verisi bulunmayan karakterizasyon yöntemleri kullanılarak kokristallerin oluşum mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çalışmalar kapsamında elde edilen farklı parçacık boyutuna sahip HNIW/HMX ve HNIW/TNT kokristalleri ayrıca önem taşımaktadır. Enerjik özelliklere sahip bir malzeme piroteknik sistemlerde kullanılmak isteniyorsa genellikle uyulamaya bağlı olarak daha küçük parçacık boyutuna sahip tanecikler tercih edilmektedir. Harp başlığı ana patlayıcı ve yakıt formülasyonları ele alındığında ise maksimum paketlenmenin sağlanması için küçük parçacık boyutuna sahip ve büyük parçacık boyutuna sahip malzemeler bir arada

kullanılarak maksimum formülasyon yoğunluğu elde edilmeye çalışılmaktadır. Çalışmalar kapsamında hem HNIW/HMX kokristalleri için 4 farklı ortalama parçacık boyutun sahip malzeme HNIW/TNT kokristalleri için ise 2 farklı parçacık boyutuna sahip malzeme elde edildiği görülmektedir. Uygulanan farklı yöntemlerle elde edilen bu farklı parçacık boyutlarındaki malzemeler formülasyon geliştirme çalışmaları için ayrıca önem arz etmektedir. Piroteknik sistemlerde daha küçük parçacık boyutuna sahip malzemelerin tercih edilmesi nedeniyle çalışmalar kapsamında geliştirilen ultrasonik destekli çözelti ortamında kokristalizasyon yöntemi daha küçük parçacıkların elde edilmesine olanak tanımıştır. Geliştirilen yöntem diğer yöntemlere kıyasla daha kısa sürede yüksek kalitede ürün alınmasına olanak sağladığı için ayrıca öne çıkartmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmalarda ölçek büyütme faaliyetleri de yürütülmüş, küçük ölçeğe kıyasla yaklaşık 20 kat büyütülen çalışmalarda küçük ölçekli çalışmalara kıyasla benzer sonuçlar alınmıştır. Çalışmalarda kullanılan veya geliştirilen kokristalizasyon yöntemlerinin ölçek büyütme uygun olması ise kritik önem taşımaktadır. Kokristalizasyon da dahil olmak üzere birçok kristalizasyon çalışması ölçek büyütme yönünden problem ihtiva etmektedir. Bir malzemenin kristalizasyonunu kristalizasyon tipi, çözücü tipi ve sıcaklığı, varsa anti-çözücü tipi ve sıcaklığı, karıştırıcı tipi, karıştırma şekli ve karıştırma hızı gibi birçok parametre etkilemektedir ve ölçek büyütme çalışmalarının çoğunluğunda kristalizasyon parametrelerin birçoğunda değişiklik yapmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Tez çalışmaları kapsamında yürütülen ölçek büyütme çalışmalarında tercih edilen ve geliştirilen yöntemler kapsamında ilave parametre değişikliğine ihtiyaç duyulmadan daha yüksek miktarda ürün eldesi gerçekleştirilebilmiştir.

Çalışmalar kapsamında elde edilen ürünlerden özellikleri doğrultusunda seçim yapılarak 5 µm ortalama parçacık boyutuna sahip HNIW/HMX kokristalleri uygulamaya alınarak düşük enerjili patlayan folyolu başlatma elemanlarında kullanılarak detonasyon performansları incelenerek kullanım potansiyeli ortaya konmuştur.

Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde dünya literatüründe göreceli olarak yeni sayılabilecek enerjik malzemelerin kokristalizasyonu çalışmalarına katkı sağlanmış SAYP kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında Türkiye savunma sanayisine bu yenilikçi yaklaşım için yetenek kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- Aakeröy, C., Sinha, A. 2018. Co-Crystals: Preperation, Characterization and Applications. Royal Society of Chemistry, 355, Birleşik Krallık.
- Agrawal, J. P. 2010. High Energy Materials, Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Wiley-VCH, 495, Almanya.
- An, C., Li, H., Ye, B., & Wang, J. 2017. Nano-CL-20/HMX Cocystal Explosive for Significantly Reduced Mechanical Sensitivity. Journal Of Nanomaterials, 2017, 1-7.
- Anderson, S., am Ende, D., Salan, J., & Samuels, P. 2014. Preparation of an Energetic-Energetic Cocystal using Resonant Acoustic Mixing. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 39(5), 637-640.
- Bellas, M., ve Matzger, A. 2019. Achieving Balanced Energetics through Cocrystallization. Angewandte Chemie, 131(48), 17345-17348.
- Benhammada, A. and Trache, D., 2019. Thermal decomposition of energetic materials using TG-FTIR and TG-MS: a state-of-the-art review. Applied Spectroscopy Reviews, 55(8), pp.724-777.
- Bennion, J. C. ve Matzger, A. J. Development and Evolution of Energetic Cocystals. 2021. Accounts of Chemical Research, 54, 1699-1710.
- Bolton, O., Matzger, A. 2011. Improved Stability and Smart-Material Functionality Realized in an Energetic Cocystal. Angew. Chem. Int., 50, p8960 –8963.
- Bolton, O., Simke, L., Pagoria, P., Matzger, A. 2012. High Power Explosive with Good Sensitivity: A 2:1 Cocystal of CL-20:HMX. Crystal Growth & Design, 12(9), 4311-4314.
- Brittain, F. 2012 Cocystal Systems of Pharmaceutical Interest:2010, Cryst. Growth Des., 12, 1046–1054.
- Buddhadev, S. S., ve Garala, K. C. 2020. Pharmaceutical Cocystals, A Review. Proceedings, 2020, 62, 14.
- Cooper, P. W. 1996. Explosive Engineering. 476. Wiley-VCH, New York.
- Doblas, D., Rosenthal, M., Burghammer, M., Chernyshov, D., Spitzer, D., Ivanov, D. 2015. Smart Energetic Nanosized Co-Crystals: Exploring Fast Structure Formation and Decomposition. Crystal Growth & Design, 16(1), 432-439.

- Gao, B., Wang, D., Zhang, J., Hu, Y., Shen, J., Wang, J. 2014. Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method. *J. Mater. Chem. A*, 2(47), 19969-19974.
- Gao, H., Jiang, W., Liu, J., Hao, G., Xiao, L., Ke, X., Chen, T. 2017a. Synthesis and Characterization of a New Co-Crystal Explosive with High Energy and Good Sensitivity. *Journal Of Energetic Materials*, 1-9.
- Gao, H., Du, P., Ke, X., Liu, J., Hao, G., Chen, T., & Jiang, W. 2017b. A Novel Method to Prepare Nano-sized CL-20/NQ Co-crystal: Vacuum Freeze Drying. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 42(8), 889-895.
- Ghosh, M., Sikder, A., Banerjee, S., Gonnade, R. 2018. Studies on CL-20/HMX (2:1) Cocrystal: A New Preparation Method and Structural and Thermokinetic Analysis. *Crystal Growth & Design*, 18(7), 3781-3793.
- Hang, G., Yu, W., Wang, T., & Wang, J. 2019. Theoretical investigations on structures, stability, energetic performance, sensitivity, and mechanical properties of CL-20/TNT/HMX cocrystal explosives by molecular dynamics simulation. *Journal Of Molecular Modeling*, 25(1).
- Herrmannsdörfer, D., Herrmann M., and Heintz, T. 2015. New Approaches to the CL-20/HMX Cocrystal a Less Sensitive High Power Explosive 46th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Almanyia.
- Herrmannsdörfer, D., Herrmann M., and Heintz, T. 2016. Advanced Approaches to the CL-20/HMX Cocrystal. 47th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Almanyia
- Herrmannsdörfer, D., Gerber, P., Heintz, T., Herrmann, M., Klapötke, T. 2019. Investigation Of Crystallisation Conditions to Produce CL- 20/HMX Cocrystal for Polymer- bonded Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 44(6), 668-678.
- Hong, D., Li, Y., ZHU, S., Zhang, L., Pang, C. 2015. Three Insensitive Energetic Co-crystals of 1-Nitronaphthalene, with 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), 2,4,6-Trinitrophenol (Picric Acid) and D-Mannitol Hexanitrate (MHN). *Central European Journal of Energetic Materials*, 12(1), 47-62.
- Hope, K. D., Lloyd, H. J., Ward, D., Michalchuk, A., Pulham. C. R. 2015. Resonant Acoustic Mixing: Its application to energetic materials. *NTREM-2015*, 134-143.
- Hu, Y., Yuan, S., Li, X., Liu, M., Sun, F., & Yang, Y. 2020. Preparation and Characterization of Nano-CL-20/TNT Cocrystal Explosives by Mechanical Ball-Milling Method. *ACS Omega*, 5(28), 17761-17766.

- Jia, Q., Zhang, J., Kou, K., Zhang, S., & Xu, Y. 2019a. Preparation, Characterization and the Thermodynamic Properties of HNIW · TNT Cocystal. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 44(5), 588-596.
- Jia, Q., Zhang, J., Zhang, S., Lei, D., Xu, Y., & Kou, K. 2019b. Investigation of the Phase Behavior of a HNIW · TNT Cocystal System and Construction of Ternary Phase Diagrams. *Crystal Growth & Design*, 19(11), 6370-6376.
- Jia, Q., Lei, D., Zhang, S., Zhang, J., Liu, N., & Kou, K. 2021. Solubility measurement and correlation for HNIW · TNT co-crystal in nine pure solvents from T = (283.15 to 318.15) K. *Journal Of Molecular Liquids*, 323, 114592.
- Klapötke, T. M. 2018. *Energetic Materials Encyclopedia*, De-Gruyter, Almany.
- Kothur, R. R. 2012. An outline of crystal engineering of pharmaceutical cocystal and applications, *International Journal of Pharmaceutical Research and Development*, Vol 4(08): 084 – 092.
- Landenberger, K, B. 2013. *Cocrystallization of Energetic Materials*. 188. The University of Michigan.
- Larsson, A., Wingborg N. 2011. Green Propellants Based on Ammonium Dinitramide (ADN), *Advances in Spacecraft Technologies*, Dr Jason Hall (Ed.)
- Levinthal, M. L. 1978, US4086110.
- Li, H., An, C., Guo, W., Geng, X., Wang, J., Xu, W. 2015. Preparation and Performance of Nano HMX/TNT Cocystals. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40(5), 652-658.
- Lin, H., Zhu, S., Zhang, L., Peng, X., & LI, H. 2013. Synthesis and First Principles Investigation of HMX/NMP Cocystal Explosive. *Journal Of Energetic Materials*, 31(4), 261-272.
- Liu, Y., An, C., Luo, J., & Wang, J. 2018. High-density HNIW/TNT cocystal synthesized using a green chemical method. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering And Materials*, 74(4), 385-393.
- Ma, Y., Zhang, A., Xue, X., Jiang, D., Zhu, Y., & Zhang, C. 2014. Crystal packing of impact-sensitive high-energy explosives. *Crystal Growth & Design*, 14(11), 6101–6114.
- Millar, D., Maynard-Casely, H., Allan, D., Cumming, A., Lennie, A., Mackay, A., Oswald I., Tangb, C., Pulhama, C., 2012. Crystal engineering of energetic materials: Co-crystals of CL-20. *CrystEngComm*, 14, p3742-3749.
- Nielsen, A. T. 1997. Caged polynitramine compound. US5693794.

- Olinger, B. Precise and Accurate Density Determination of Explosives Using Hydrostatic Weighing. 2005. Los Alamos National Laboratory, LA-14174, Amerika.
- Östmark, H., Bemm, U., Bergman, H., & Langlet, A. 2002. N-guanylurea-dinitramide: a new energetic material with low sensitivity for propellants and explosives applications. *Thermochimica Acta*, 384(1-2), 253-259.
- Patel, D. ve Puranik, P., 2020. Pharmaceutical Co-crystal : An Emerging Technique to enhance Physicochemical properties of drugs. *International Journal of ChemTech Research*, 13(3), pp.283-290.
- Teipel, U. 2005. *Energetic Materials, Particle Processing and Characterization*. Wiley-VCH, 463, Almany.
- Ren, Z., Chen, X., Yu, G., Wang, Y., Chen, B., & Zhou, Z. 2020. Molecular simulation studies on the design of energetic ammonium dinitramide co-crystals for tuning hygroscopicity. *Crystengcomm*, 22(31), 5237-5244.
- Rodríguez-Hornedo, N., Nehm, S., Seefeldt, K., Pagán-Torres, Y., Falkiewicz, C. 2006. Reaction Crystallization of Pharmaceutical Molecular Complexes. *Molecular Pharmaceutics*, 3(3), 362-367.
- Rodrigues, M., Baptista, B., Lopes, J., Sarraguça, M. 2018. Pharmaceutical cocrystallization techniques. Advances and challenges. *International Journal Of Pharmaceutics*, 547(1-2), 404-420.
- Shen, J., Duan, X., Luo, Q., Zhou, Y., Bao, Q., Ma, Y., & Pei, C. 2011. Preparation and Characterization of a Novel Cocrystal Explosive. *Crystal Growth & Design*, 11(5), 1759-1765.
- Shipp, K. G. 1964. Reactions of α -substituted polynitrotoluenes. synthesis of 2,2',4,4',6,6'- hexanitrostilbene. *J Org Chem* 29(9):2620–2623
- Shipp, K. G. 1970. Hexanitrostilbene. US3505413A
- Sun, S., Zhang, H., Xu, J., Wang, H., Wang, S., & Yu, Z. 2019. Design, preparation, characterization and formation mechanism of a novel kinetic CL-20-based cocrystal. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering And Materials*, 75(3), 310-317.
- Viswanath, J., Venugopal, K., Srinivasa Rao, N., & Venkataraman, A. 2016. An overview on importance, synthetic strategies and studies of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (HNIW). *Defence Technology*, 12(5), 401-418.
- Viswanath, D., Ghosh, T. K., Boddu, V. M. 2018. *Emerging Energetic Materials*. 478, Springer. Hollanda

- Wang, Y., Yang, Z., Li, H., Zhou, X., Zhang, Q., Wang, J., Liu, Y. 2014. A Novel Cocystal Explosive of HNIW with Good Comprehensive Properties. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(4), 590-596.
- Yang, Z., Li, H., Zhou, X., Zhang, C., Huang, H., Li, J., Nie, F. 2012. Characterization and Properties of a Novel Energetic–Energetic Cocystal Explosive Composed of HNIW and BTF. *Crystal Growth & Design*, 12(11), 5155-5158.
- Yang, Z., Li, H., Huang, H., Zhou, X., Li, J., Nie, F. 2013. Preparation and Performance of a HNIW/TNT Cocystal Explosive. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 38(4), 495-501
- Zhang, H., Guo, C., Wang, X., Xu, J., He, X., Liu, Y. 2013a. Five Energetic Cocystals of BTF by Intermolecular Hydrogen Bond and π -Stacking Interactions. *Crystal Growth & Design*, 13(2), 679-687.
- Zhang, C., Cao Y., Li, H., Zhou, Y., Zhou, J., Gao, T., Zhang, H., Yanga, Z., Jiangc, G. 2013b. Toward low-sensitive and high-energetic cocystal I: evaluation of the power and the safety of observed energetic cocystals. *CrystEngComm*, 15, 4003-4014.
- Zhang, C., Xue, X., Cao, Y., Zhou, J., Zhang, A., Li, H., Zhou, Y., Xua, R., Gaob, T. 2014. Toward low-sensitive and high-energetic co-crystal II: structural, electronic and energetic features of CL-20 polymorphs and the observed CL-20-based energetic–energetic co-crystals. *CrystEngComm*, 16, p5905-5916.
- Zhang, S., ve Zhao, H. 2014. Preparation and Characterization of LLM-105 Cocystal Explosives. *Advanced Materials Research*, 900, 251-255.
- Zhang, J., Xu, Y., Jia, Q., Zhang, S., Liu, N., Gao, H., Hu, R. 2018a. Nonisothermal decomposition and safety parameters of HNIW/TNT cocystal. *RSC Advances*, 8(54), 31028-31036.
- Zhang, S., Zhang, J., Kou, K., Jia, Q., Xu, Y., Liu, N., & Hu, R. 2018b. Standard Enthalpy of Formation, Thermal Behavior, and Specific Heat Capacity of 2HNIW·HMX Co-crystals. *Journal Of Chemical & Engineering Data*, 64(1), 42-50.
- Zhang, S., Zhang, J., Kou, K., Jia, Q., Xu, Y., & Zerraza, S. 2018c. Investigation on the dissolution behavior of 2HNIW·HMX co-crystal prepared by a solvent/non-solvent method in N,N-dimethylformamide at $T = (298.15\text{--}318.15)$ K. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, 135(6), 3363-3373.

EKLER

EK 1 XRD Analizi Desenleri

EK 2 FTIR Spektrumları

EK 3 Darbe Hassasiyeti Testleri

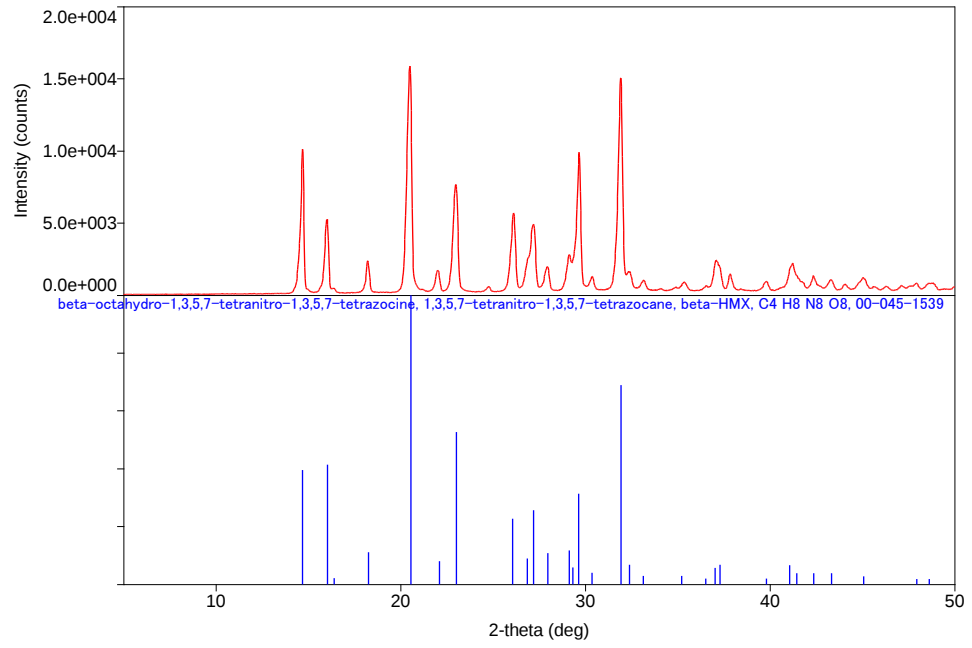
EK 4 Sürtünme Hassasiyeti Testleri

EK 5 Gerçek Yoğunluk Testleri

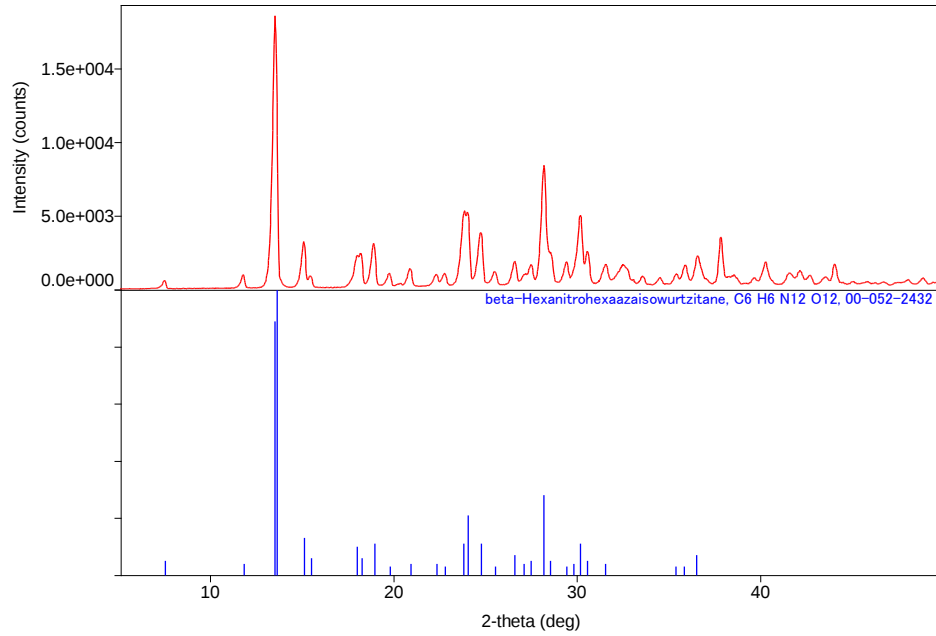
EK 6 Parçacık Boyut Dağılımı Testleri

EK 1 XRD Analizleri Desenleri

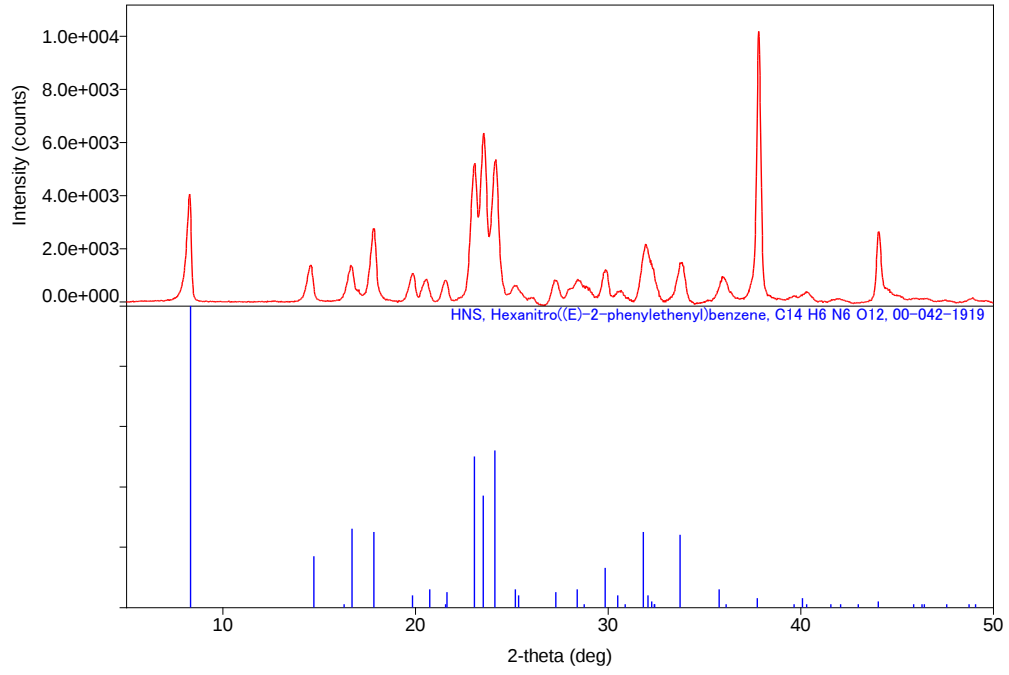
Girdi Bileşeni HMX XRD Analizi



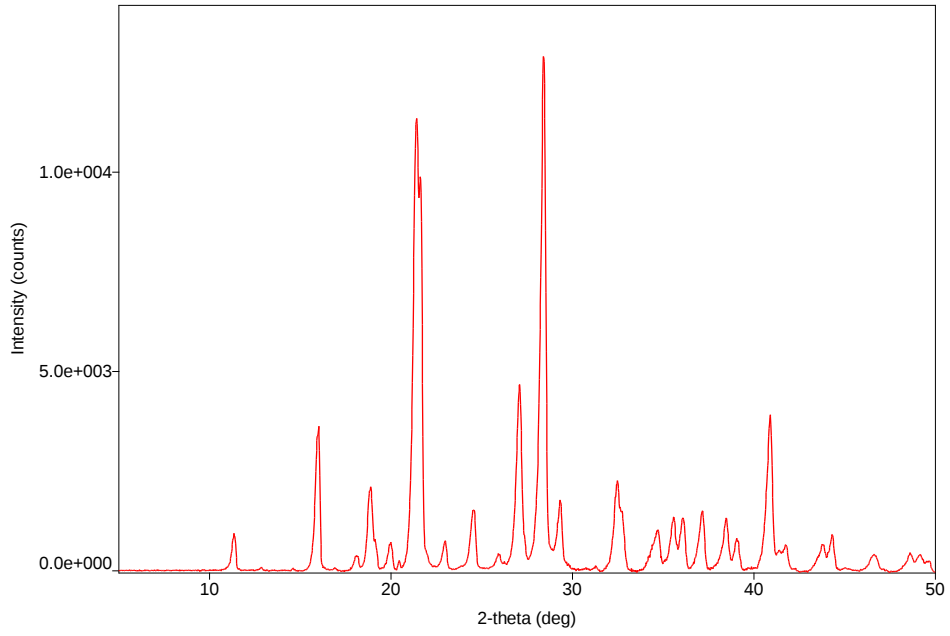
Girdi Bileşeni HNIW XRD Analizi



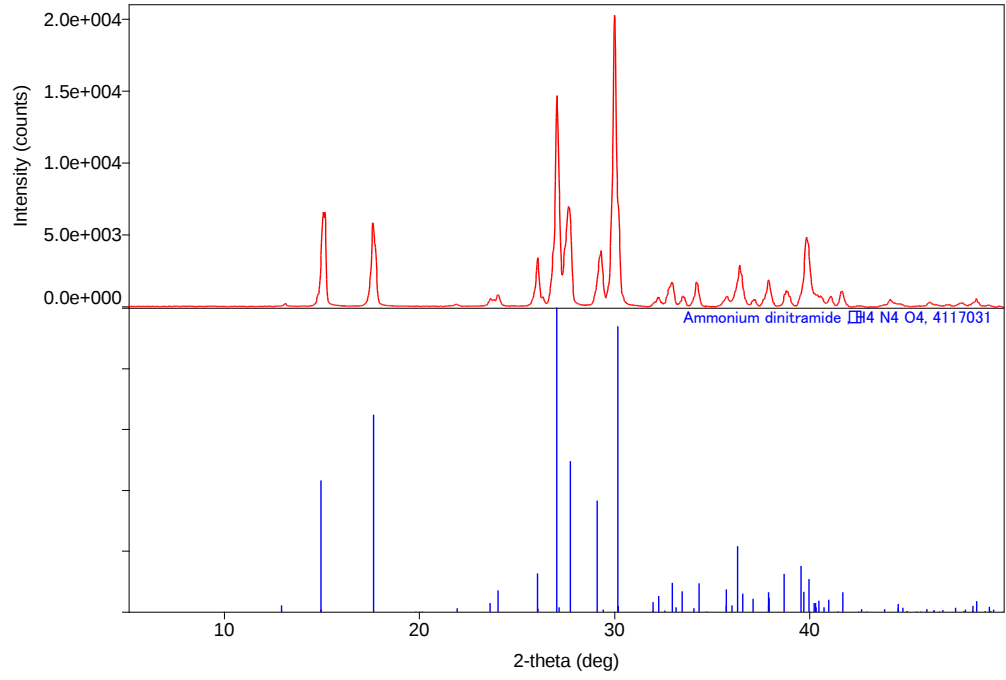
Girdi Bileşeni HNS XRD Analizi



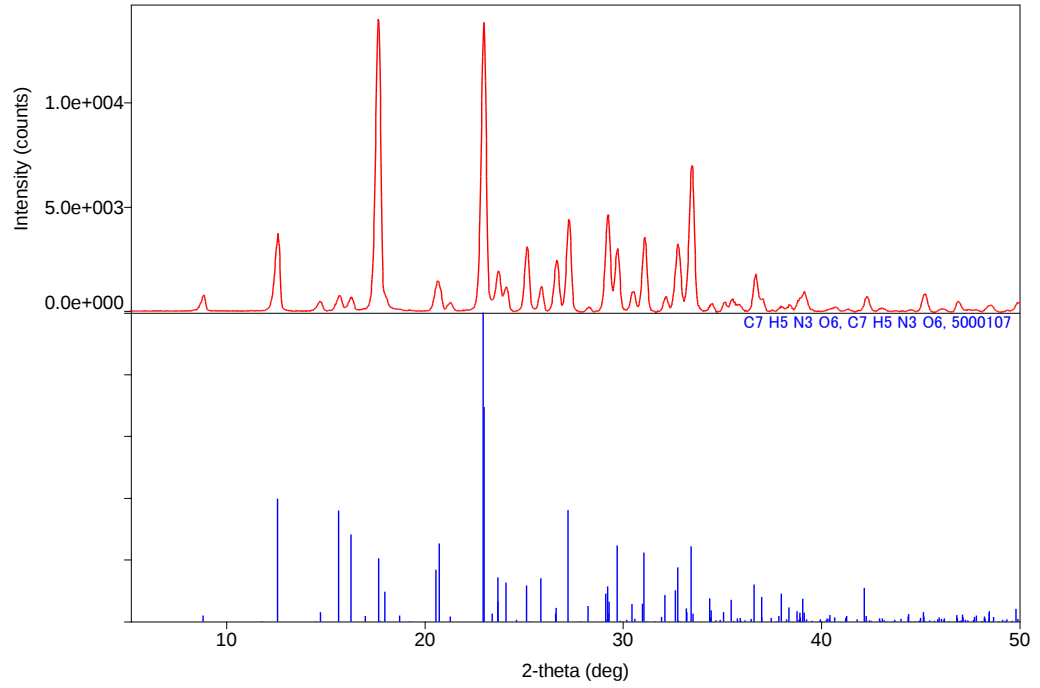
Girdi Bileşeni GUDN XRD Analizi



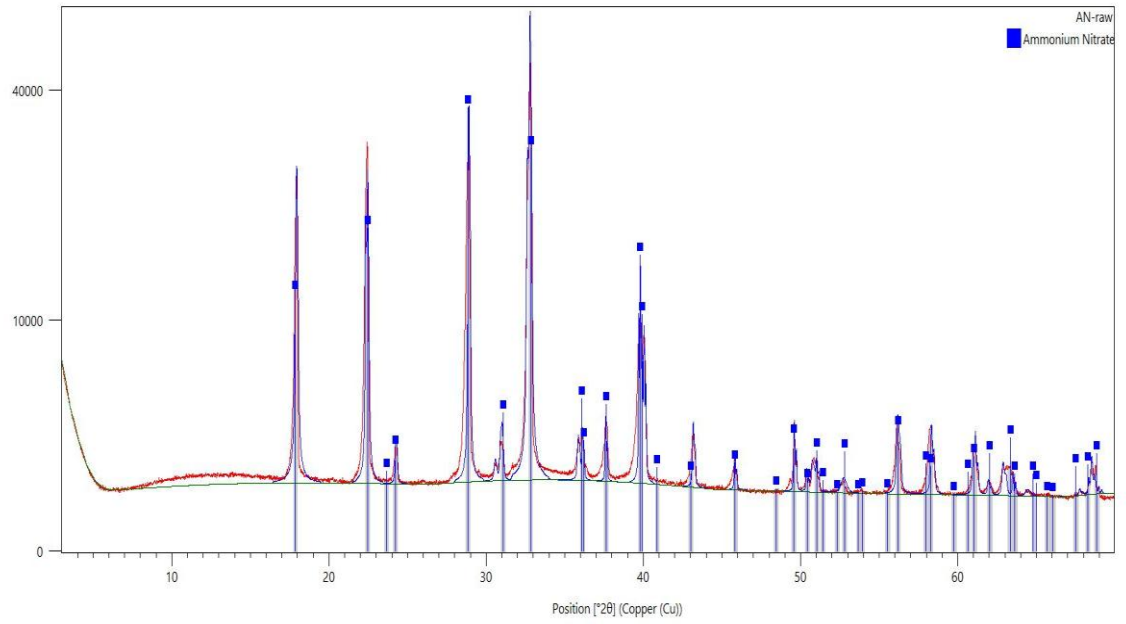
Girdi Bileşeni ADN XRD Analizi



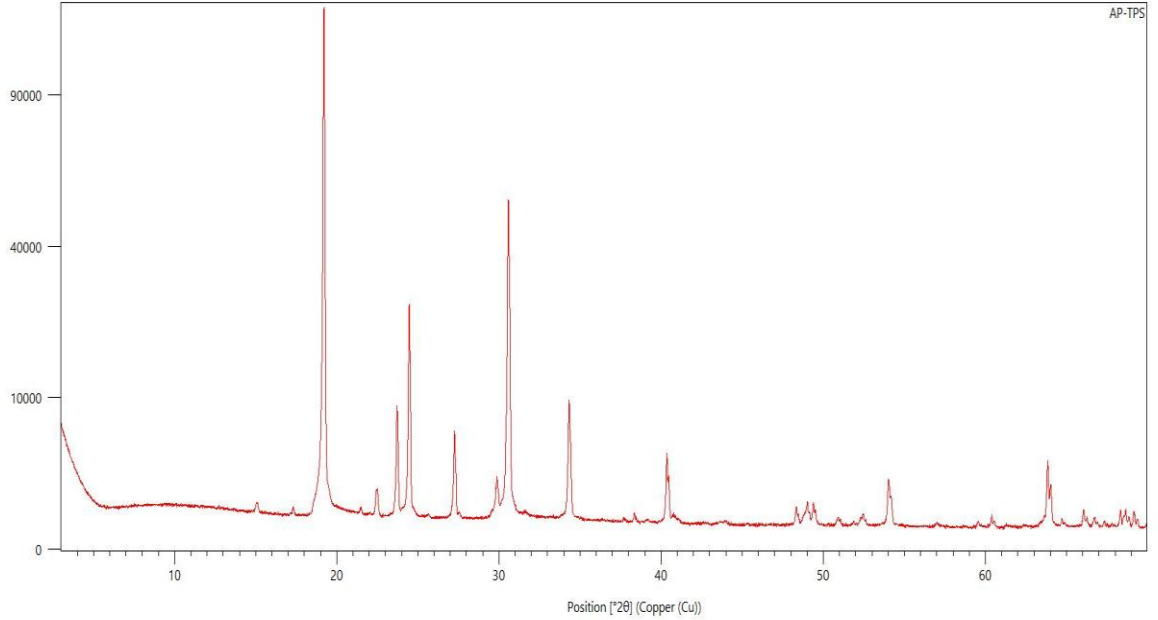
Girdi Bileşeni TNT XRD Analizi



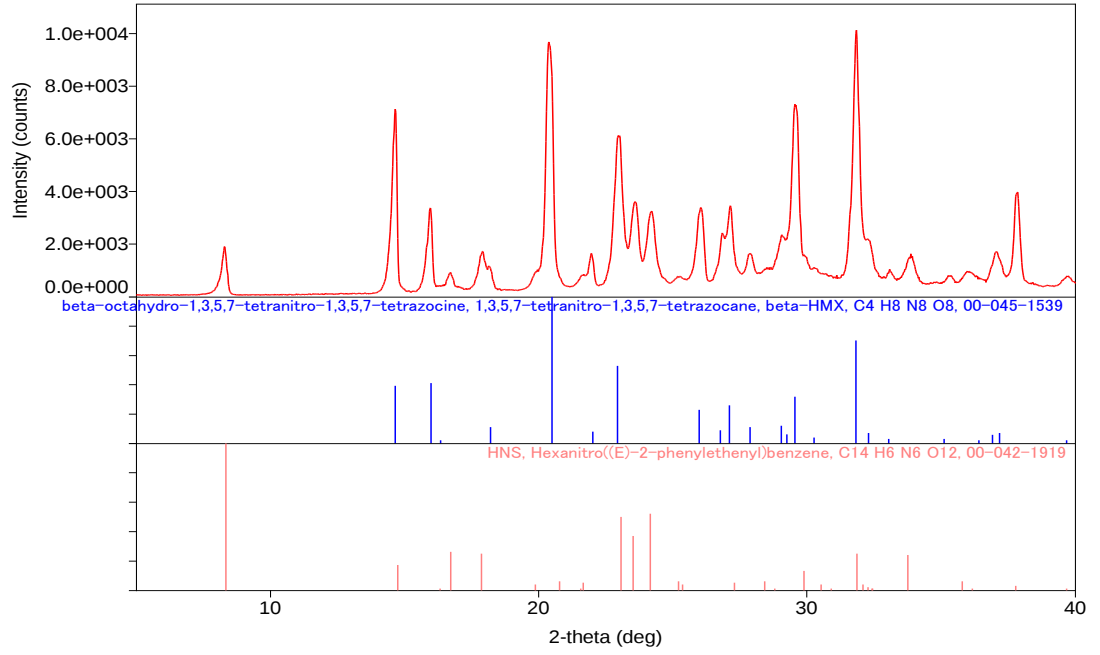
Girdi Bileşeni AN XRD Analizi



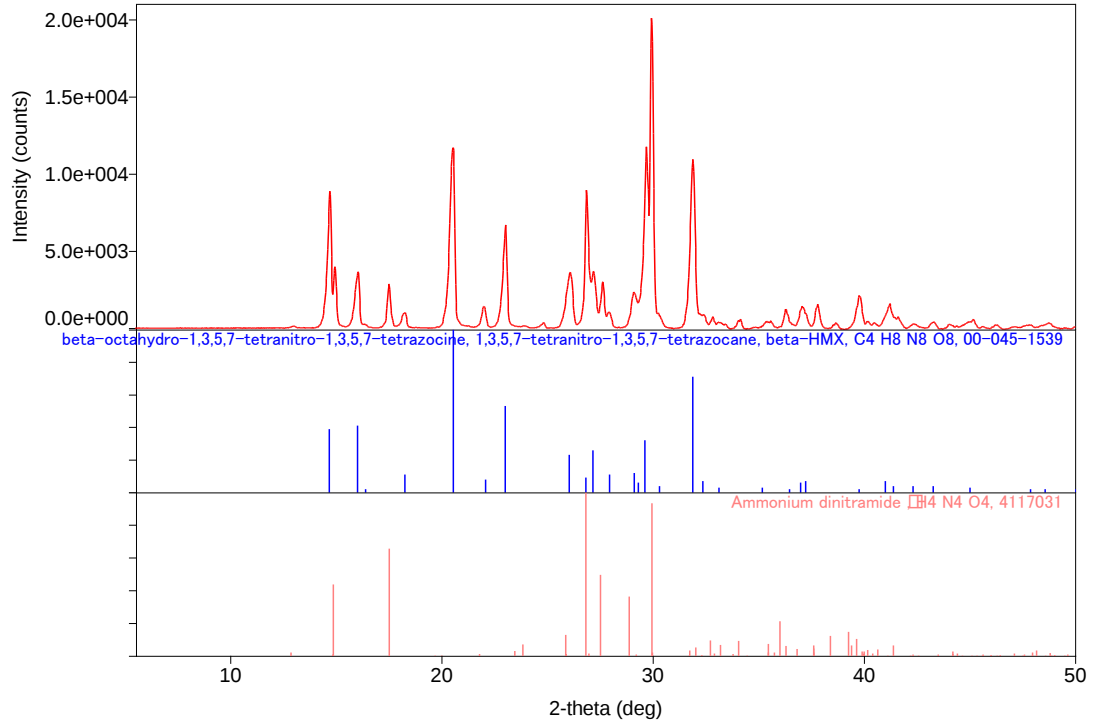
Girdi Bileşeni AP XRD Analizi



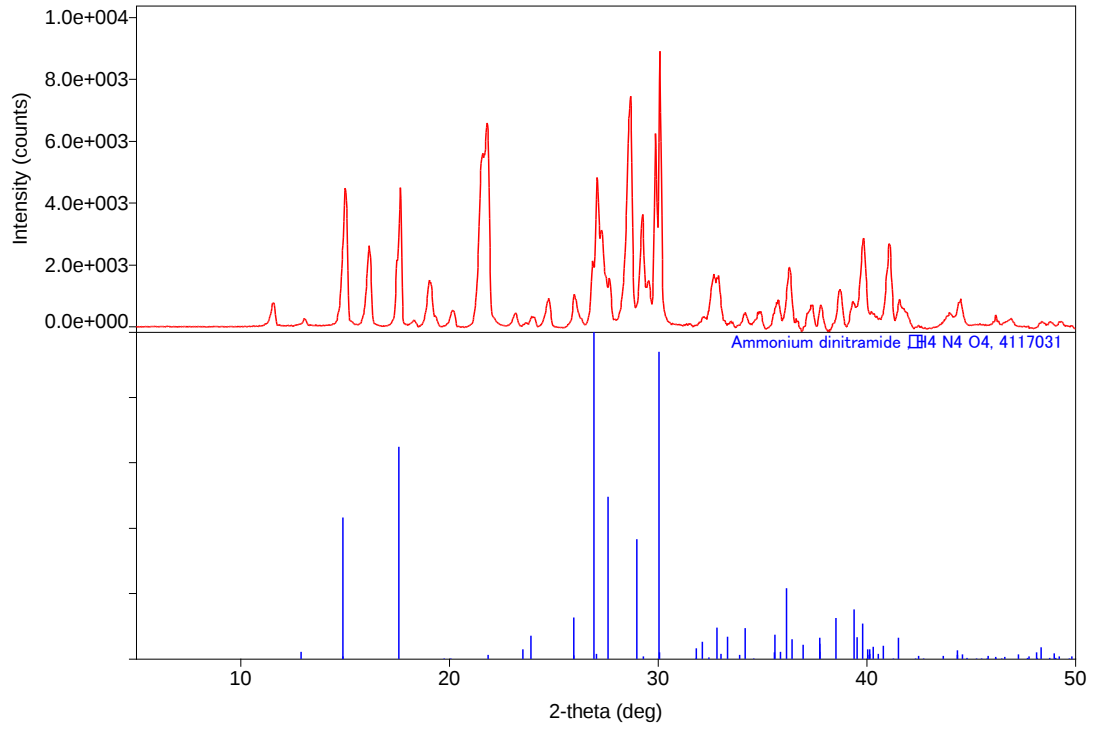
HMX ve HNS Karışımı XRD Analizi



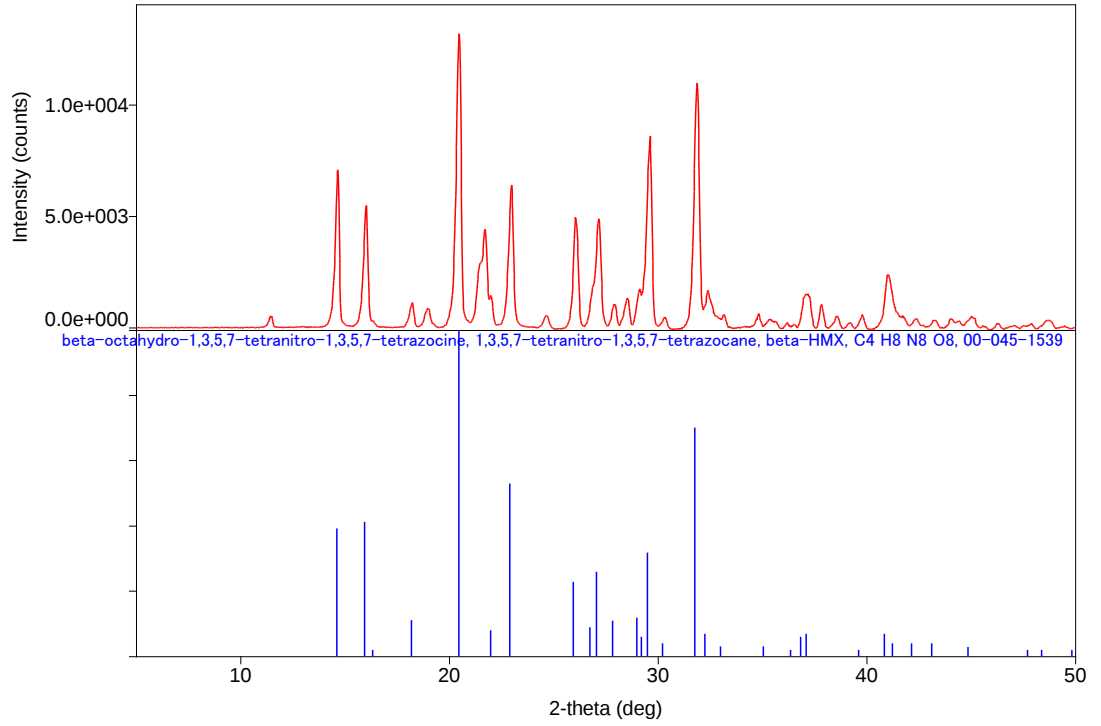
HMX ve ADN Karışımı XRD Analizi



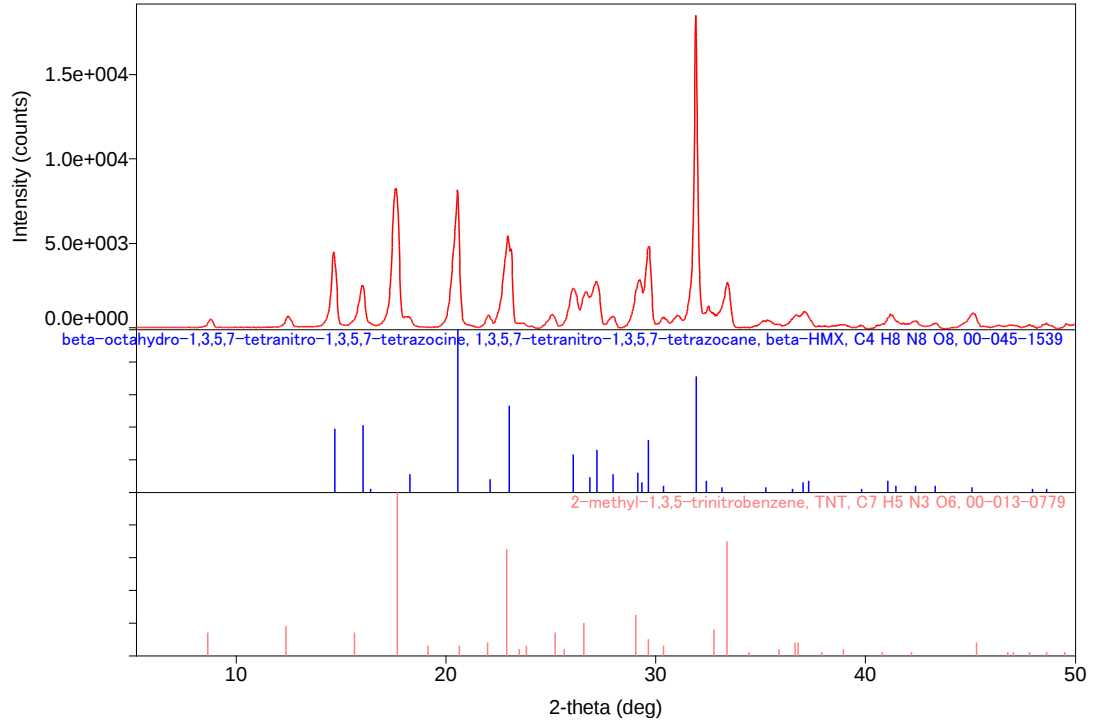
ADN ve GUDN Karışımı XRD Analizi



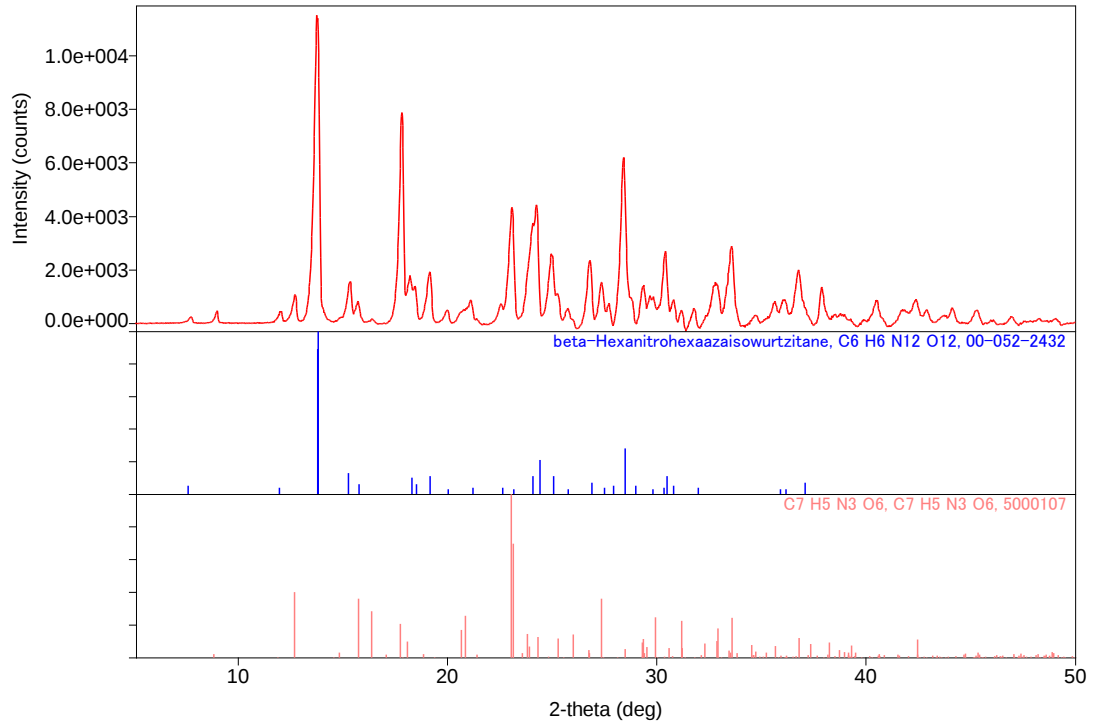
HMX ve GUDN Karışımı Analizi



HMX ve TNT Karışımı XRD Analizi



HNIW ve TNT Karışımı XRD Analizi

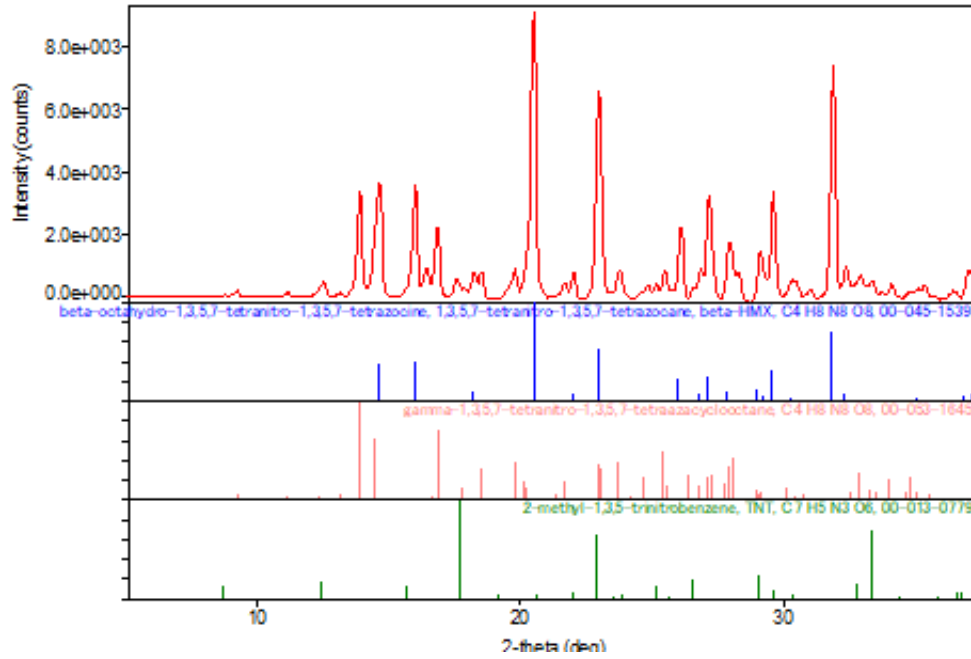


CC-102 Kodlu Çalışma XRD Analizi

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
beta-octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, beta-HMX	C4 H8 N8 O8	0.398	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-045-1539
gamma-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane	C4 H8 N8 O8	0.627	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-053-1845
2-methyl-1,3,5-trinitrobenzene, TNT	C7 H5 N3 O6	1.033	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-013-0779

Phase data pattern

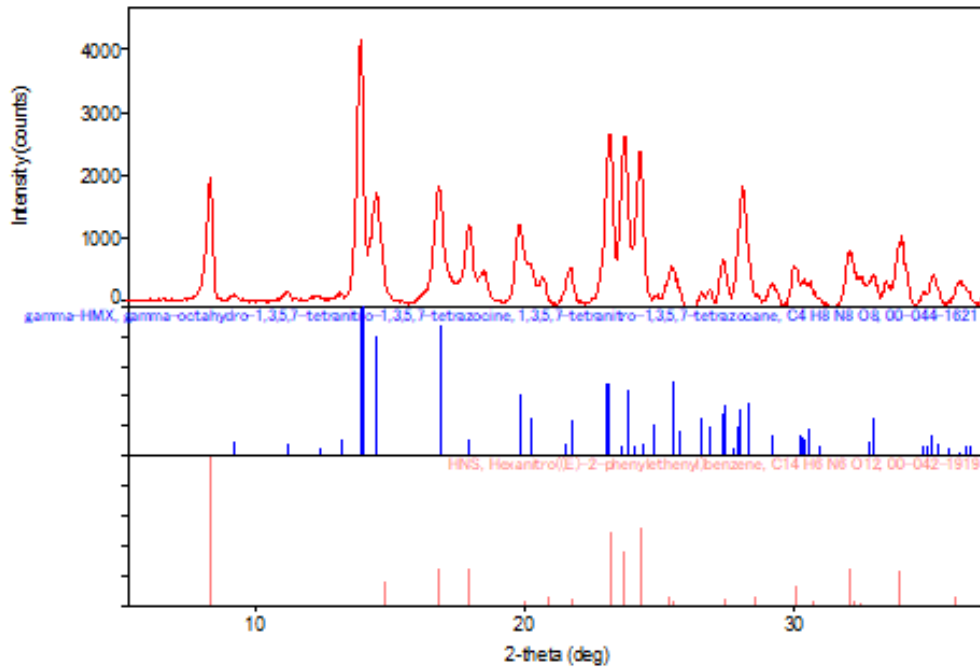


CC-103 Kodlu Çalışma XRD Analizi

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
gamma-HMX, gamma-octahydro-1,3,5,7-tetra- nitro-1,3,5,7-tetrazocine, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetr azocane	C4 H8 N8 O8	0.948	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-044-1621
HNS, Hexanitro((E)-2-phenylethen yl)benzene	C14 H6 N6 O12	1.081	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-042-1919

Phase data pattern

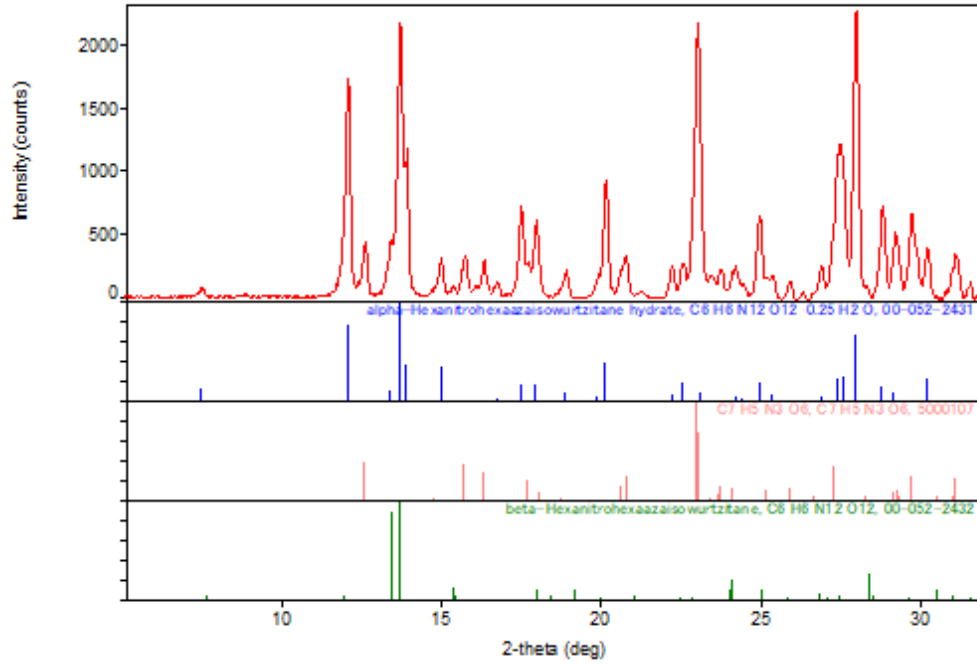


CC-105 Kodlu Çalışma XRD Analizi

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
alpha-Hexanitrohexaazaisowurtzitane hydrate	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂ · 0.25 H ₂ O	0.715	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-052-2431
TNT, C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	0.858	User (COD)	5000107
beta-Hexanitrohexaazaisowurtzitane (çok az miktarda mevcut)	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	1.681	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-052-2432

Phase data pattern

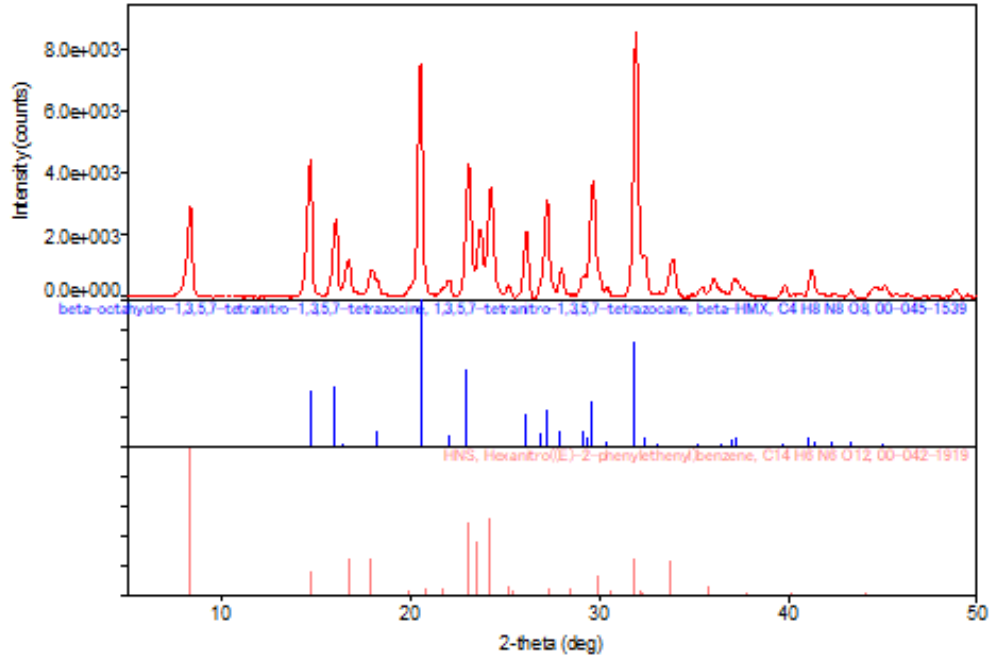


CC-107 Kodlu Çalışma XRD Analizi

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
beta-octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, beta-HMX	C4 H8 N8 O8	0.468	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-045-1539
HNS, Hexanitro((E)-2-phenylethynyl)benzene	C14 H6 N6 O12	0.834	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-042-1919

Phase data pattern

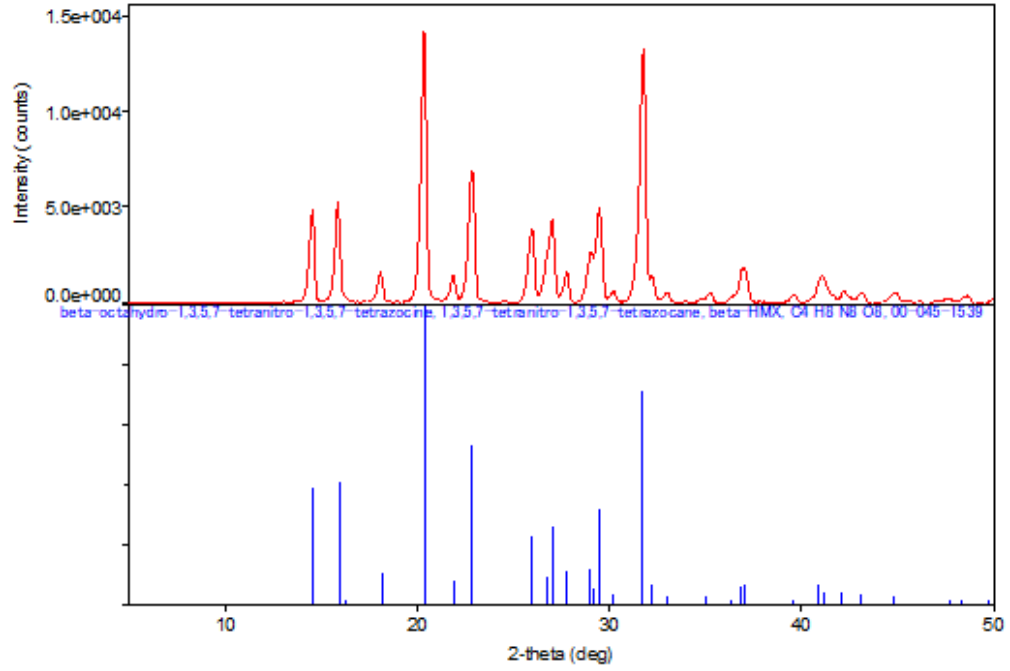


CC-108 Kodlu Çalışma XRD Analizi

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
beta-octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, beta-HMX	C4 H8 N8 O8	0.437	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-045-1539

Phase data pattern

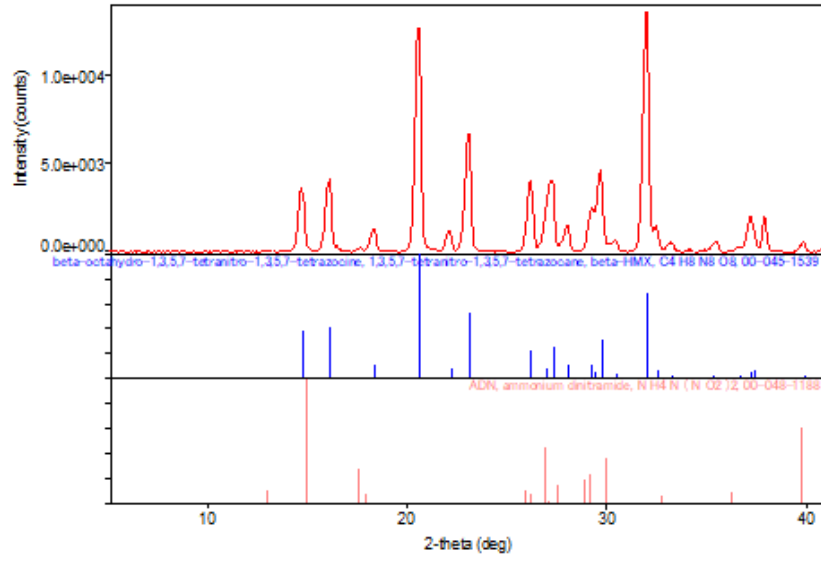


CC-109 Kodlu Çalışma XRD Analizi

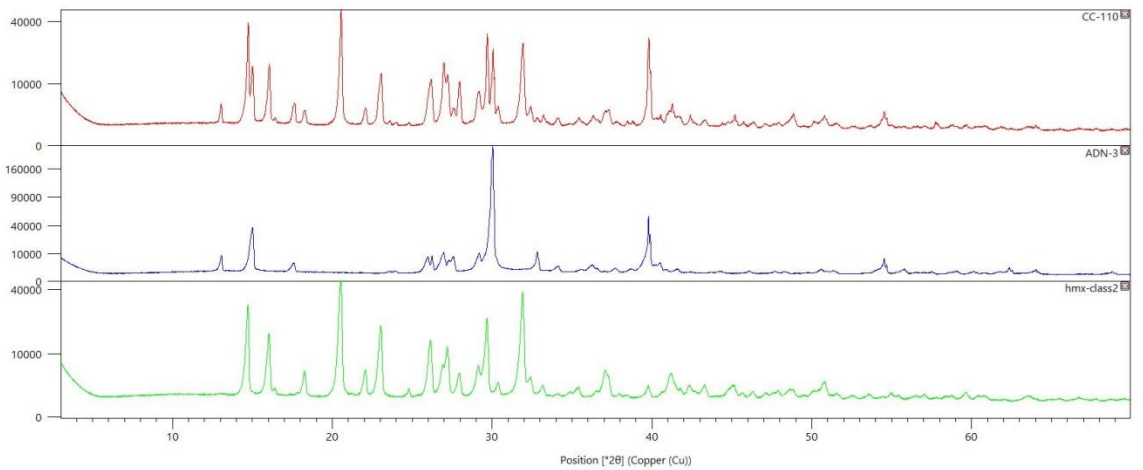
Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
beta-octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, beta-HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	0.923	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-045-1539
ADN, ammonium dinitramide (eser miktarı mevcut)	N ₄ H ₄ N ₂ (N ₂ O ₂) ₂	3.022	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-048-1188

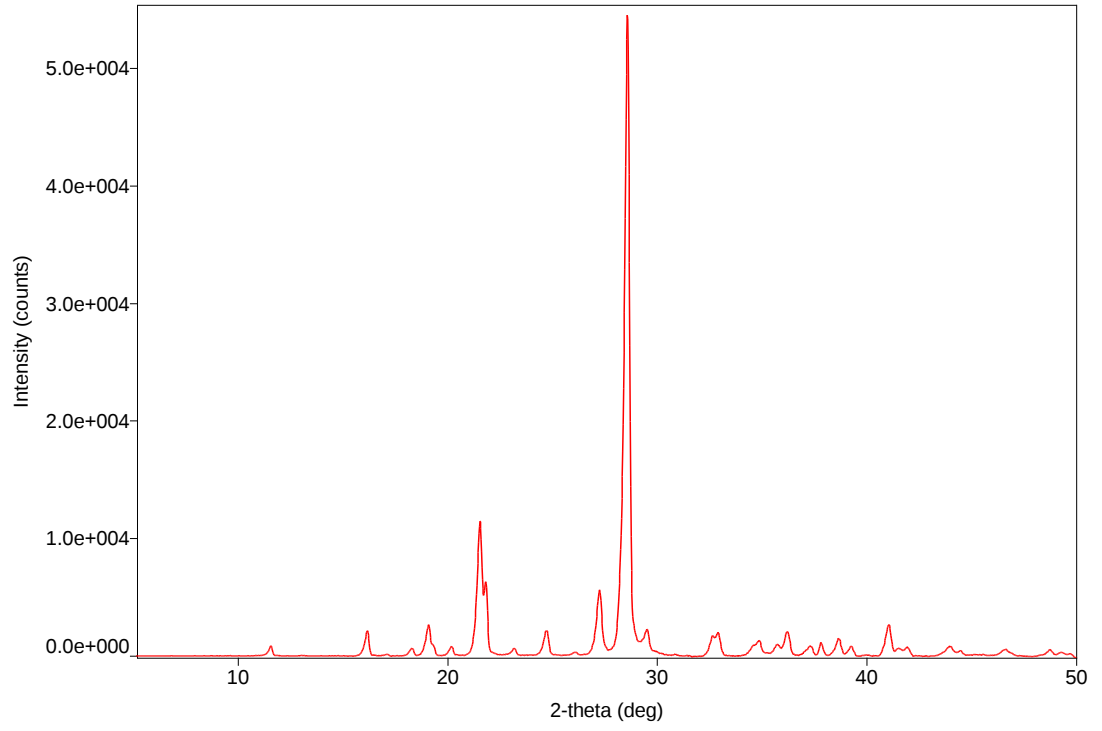
Phase data pattern



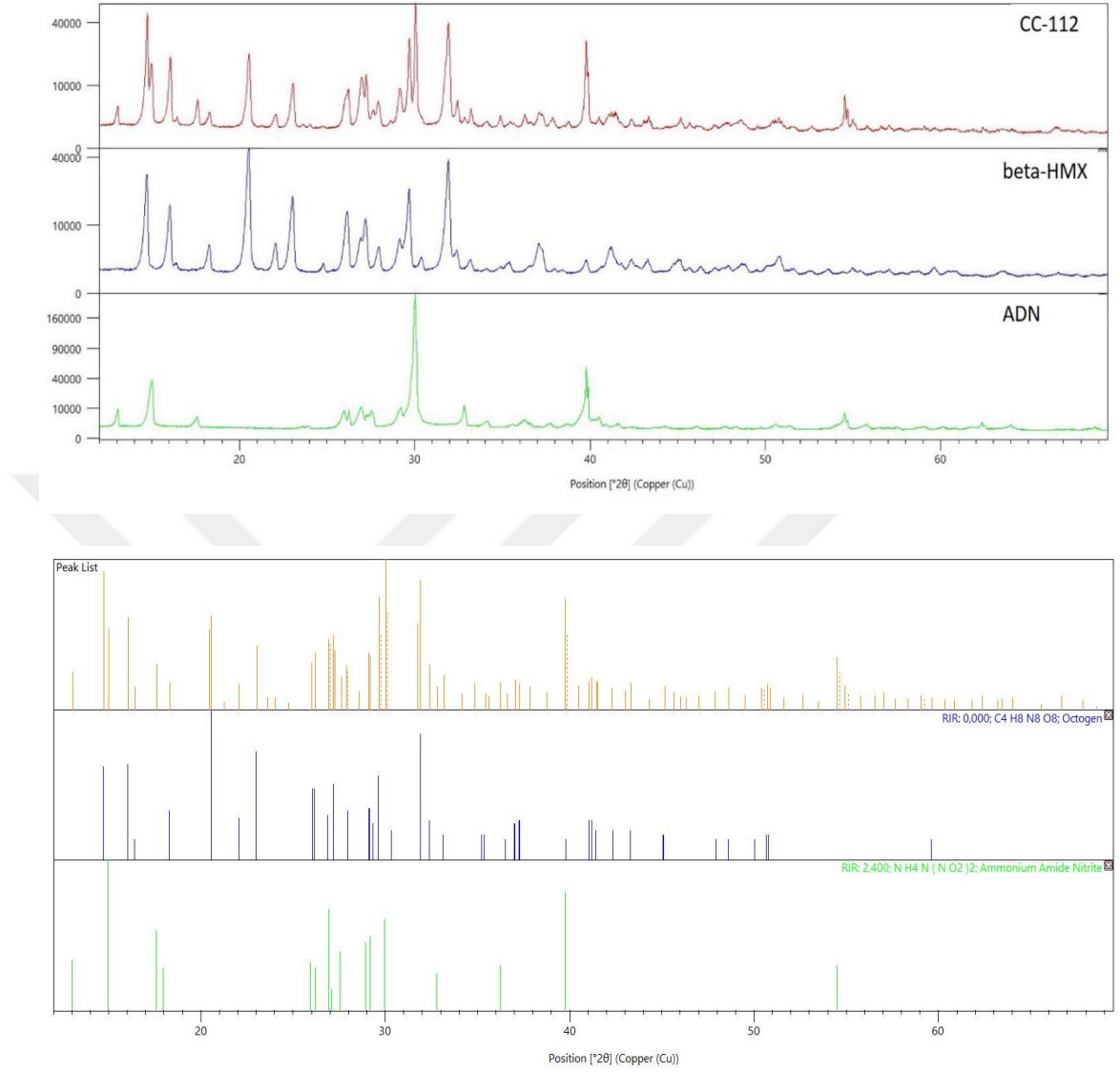
CC-110 Kodlu Çalışma XRD Analizi



CC-111 Kodlu Çalışma XRD Analizi



CC-112 Kodlu Çalışma XRD Analizleri

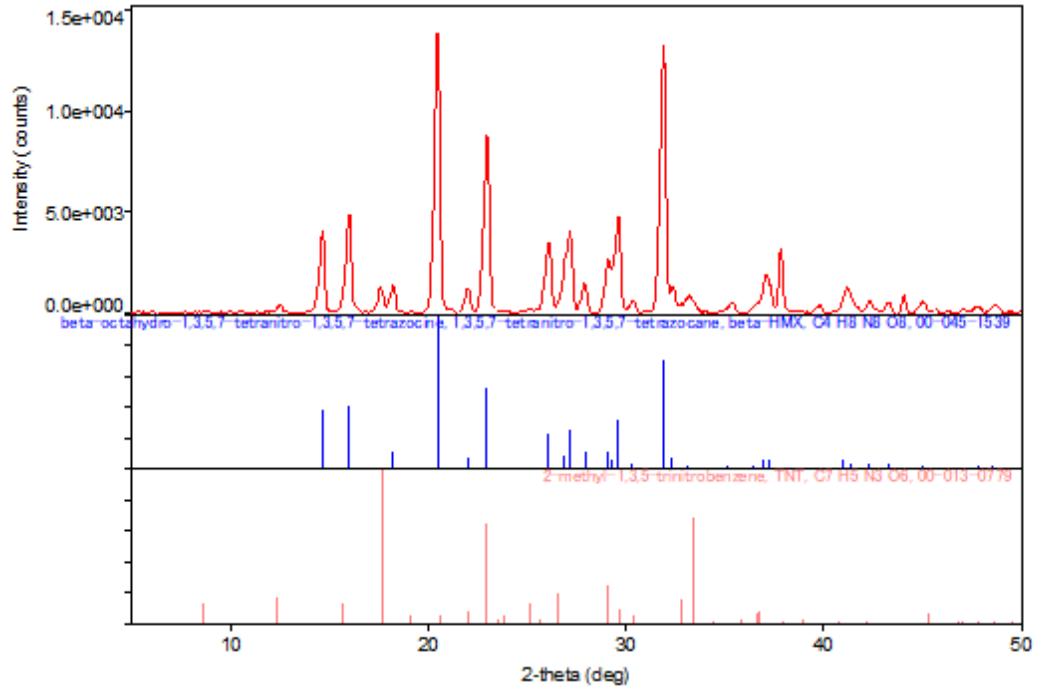


CC-115 Kodlu Çalışma XRD Analizi

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
beta-octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, beta-HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	0.460	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-045-1539
2-methyl-1,3,5-trinitrobenzene, TNT (az miktarda mevcut)	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	1.372	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-013-0779

Phase data pattern

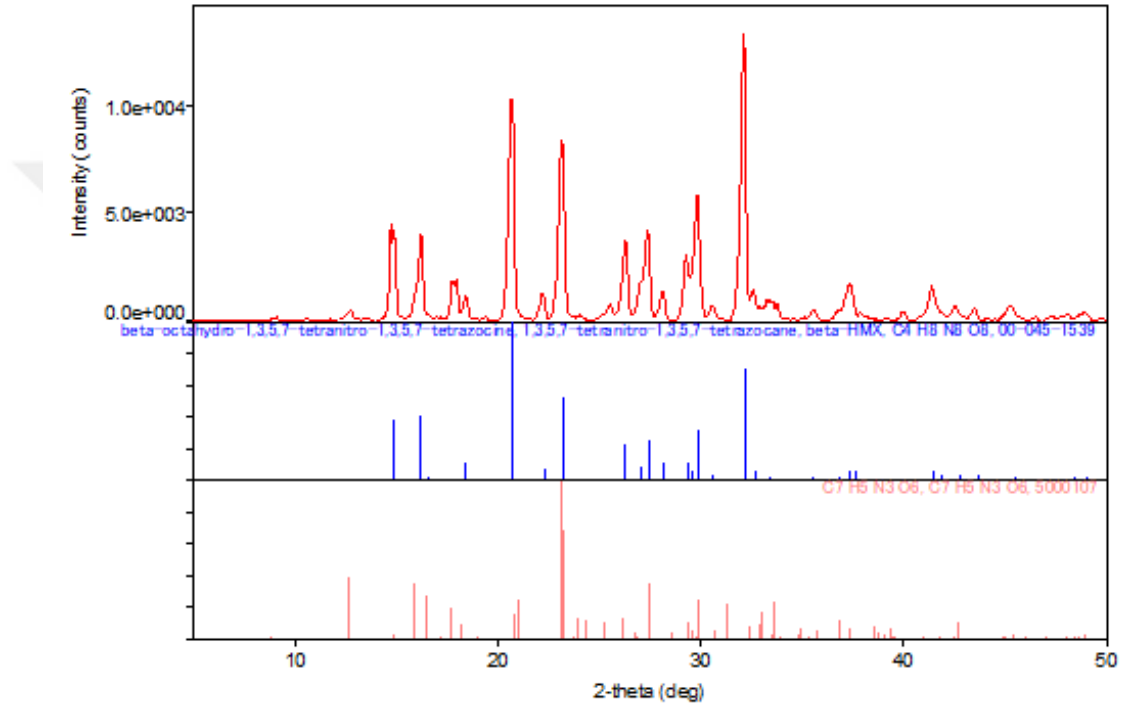


CC-119 Kodlu Çalışma XRD Analizi

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
beta-octahydro-1,3,5,7-tetra nitro-1,3,5,7-tetrazocine, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetr azocane, beta-HMX	C4 H8 N8 O8	0.809	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-045-1539
TNT	C7 H5 N3 O6	1.395	User (COD)	5000107

Phase data pattern

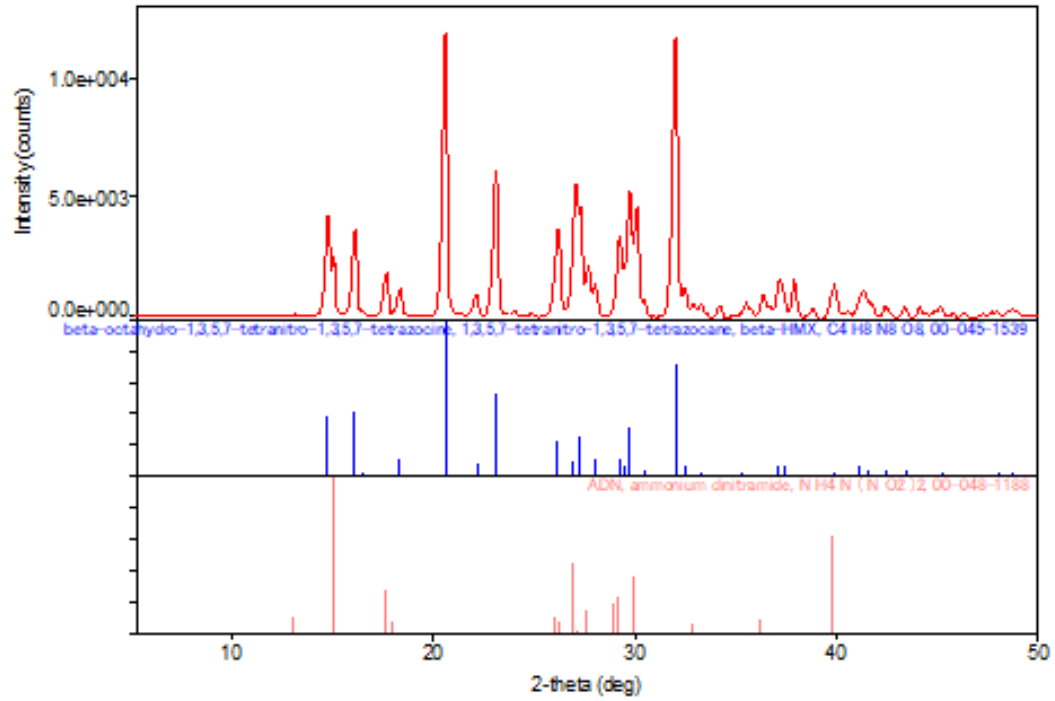


CC-121 Kodlu Çalışma XRD Analizi

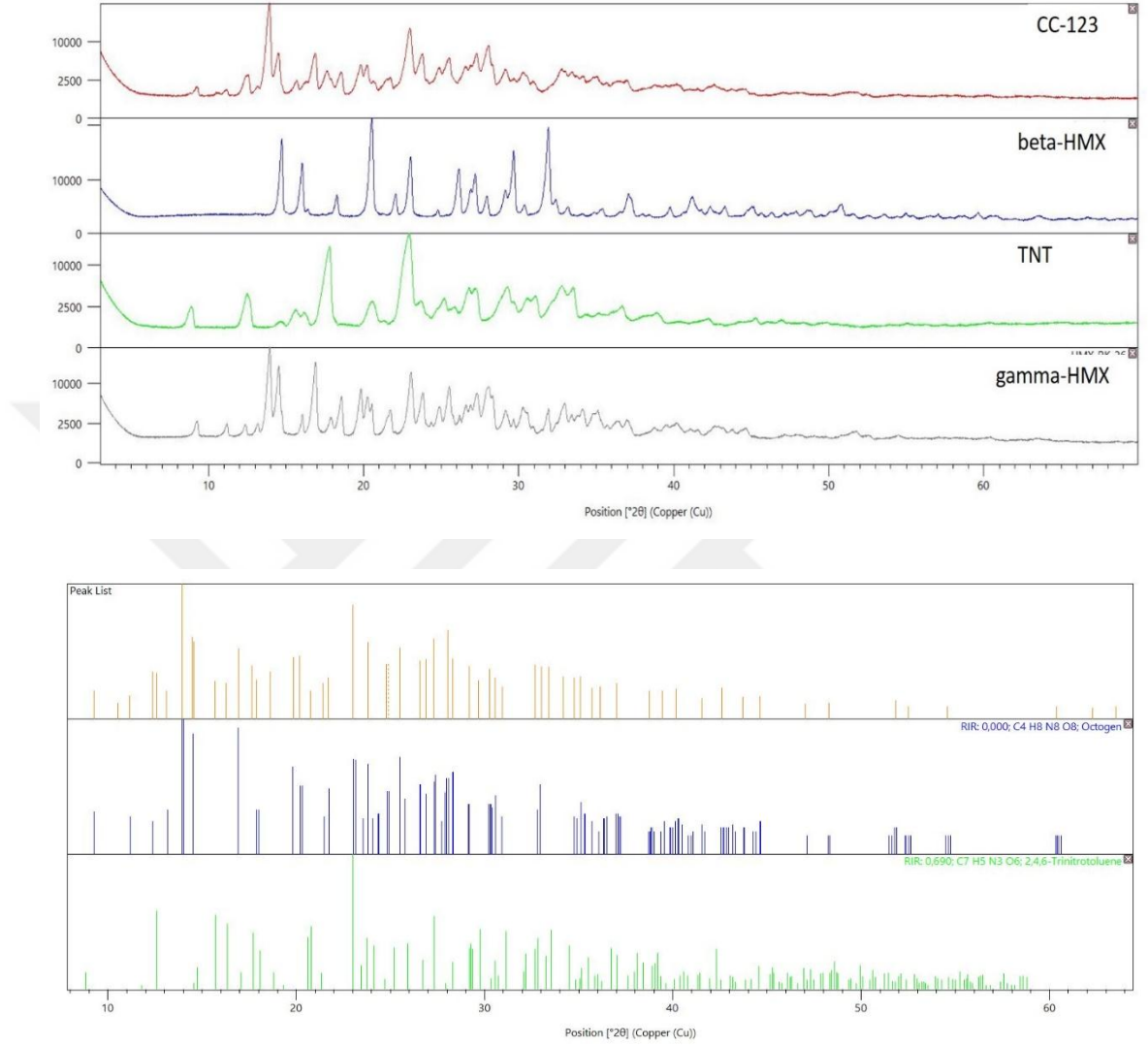
Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
beta-octahydro-1,3,5,7-tetra nitro-1,3,5,7-tetrazocine, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetr azocane, beta-HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	0.364	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-045-1539
ADN, ammonium dinitramide	N H ₄ N (N O ₂) ₂	1.001	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-048-1188

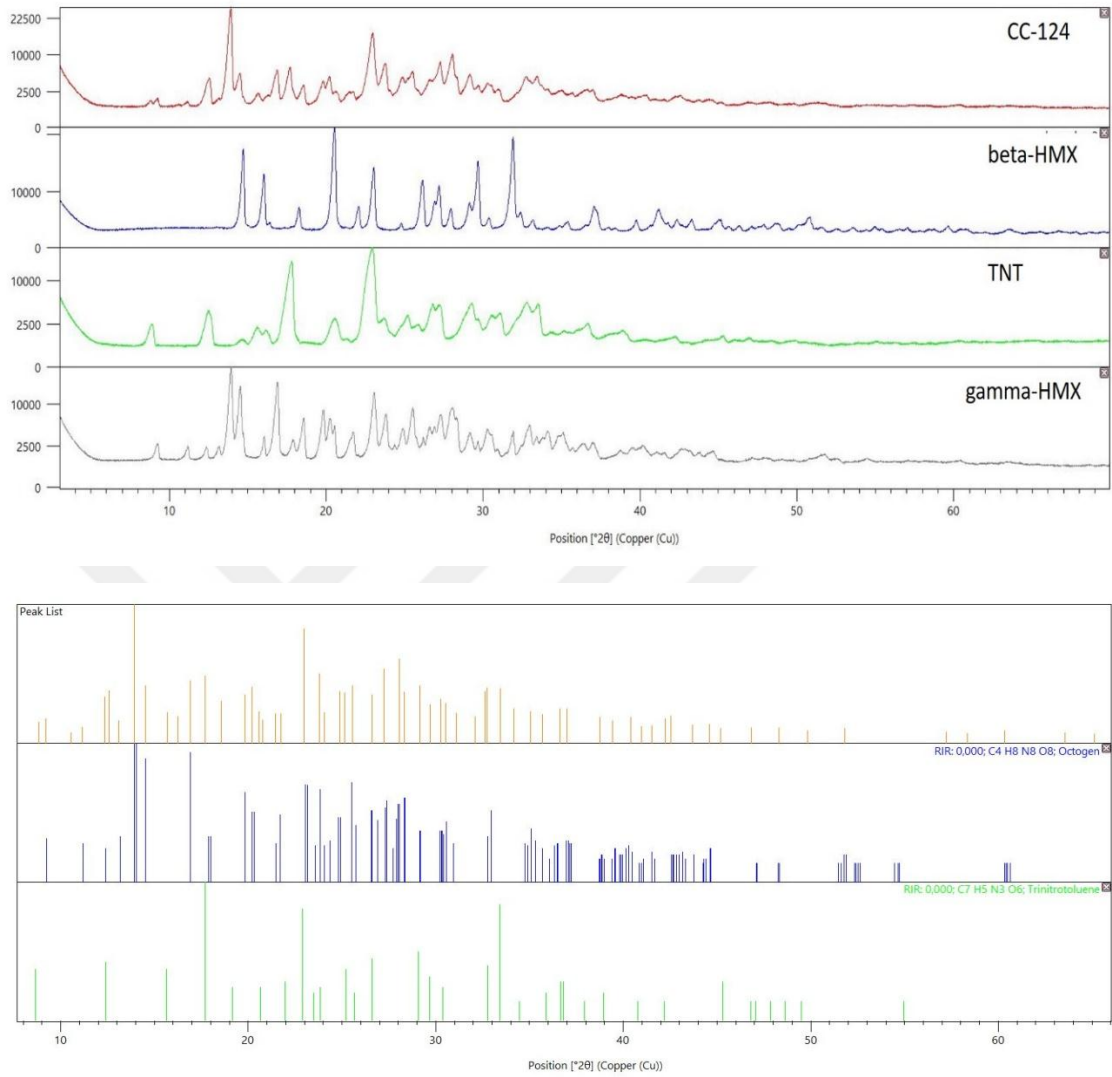
Phase data pattern



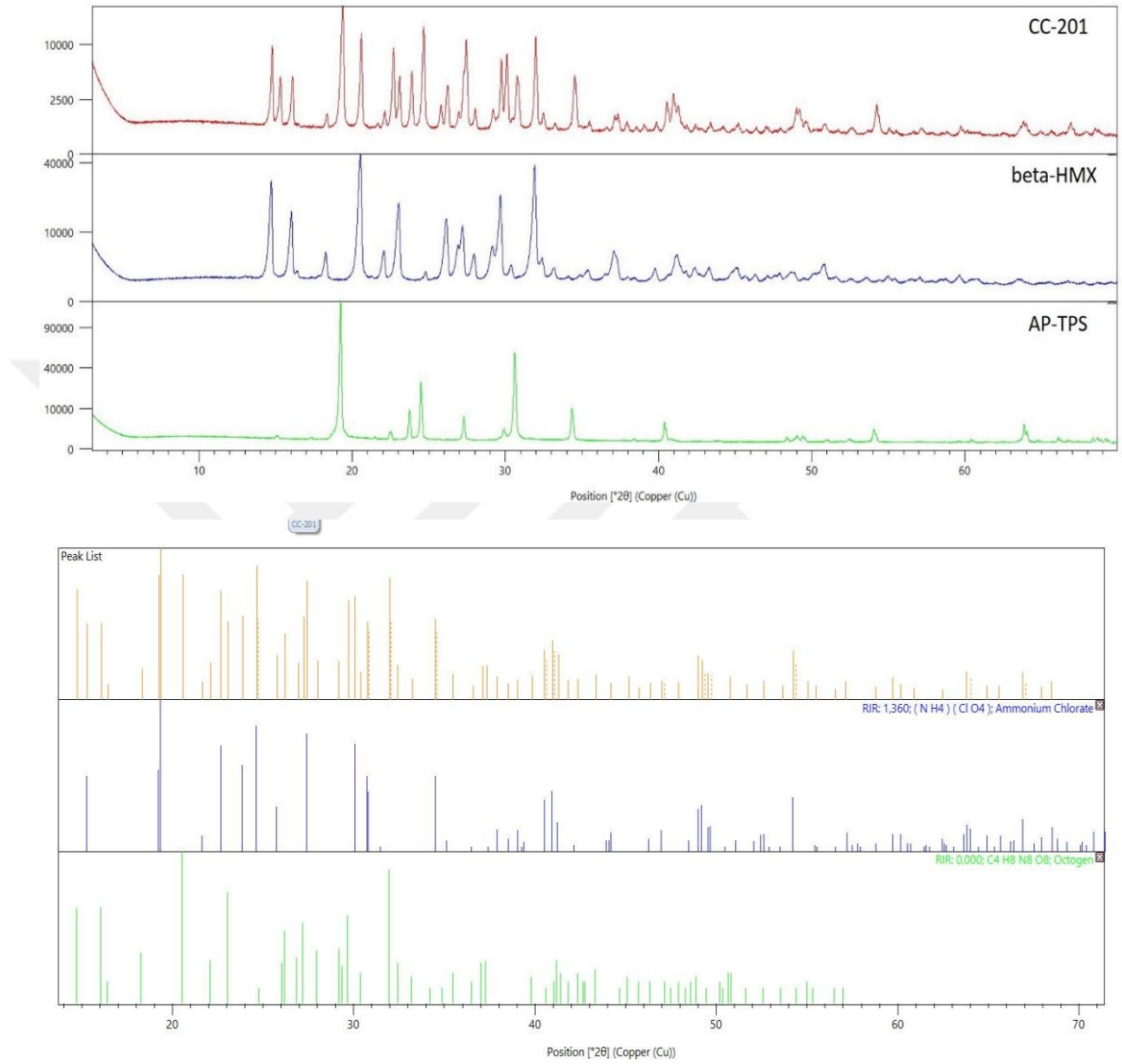
CC-123 Kodlu Çalışma XRD Analizleri



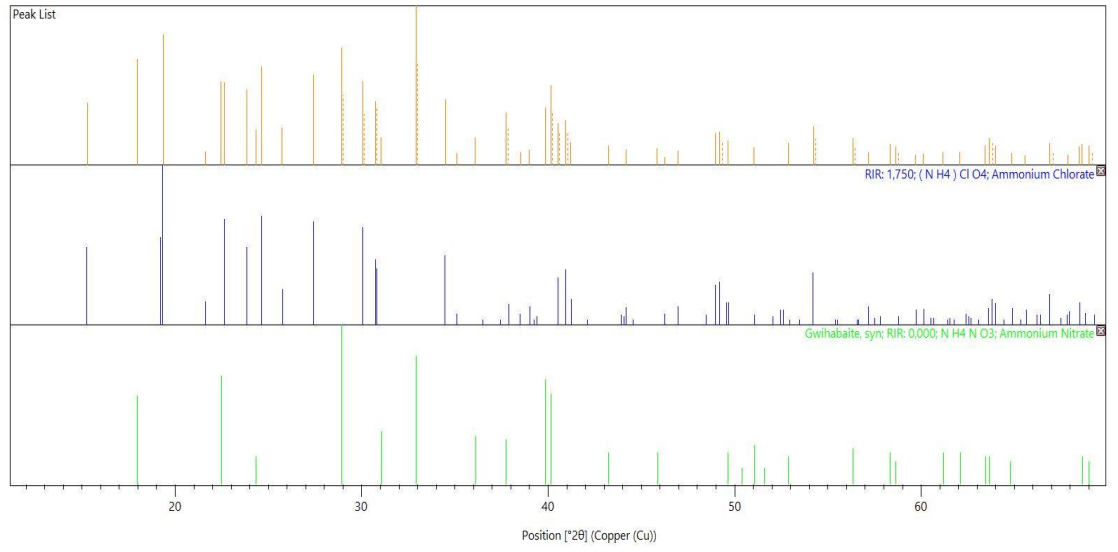
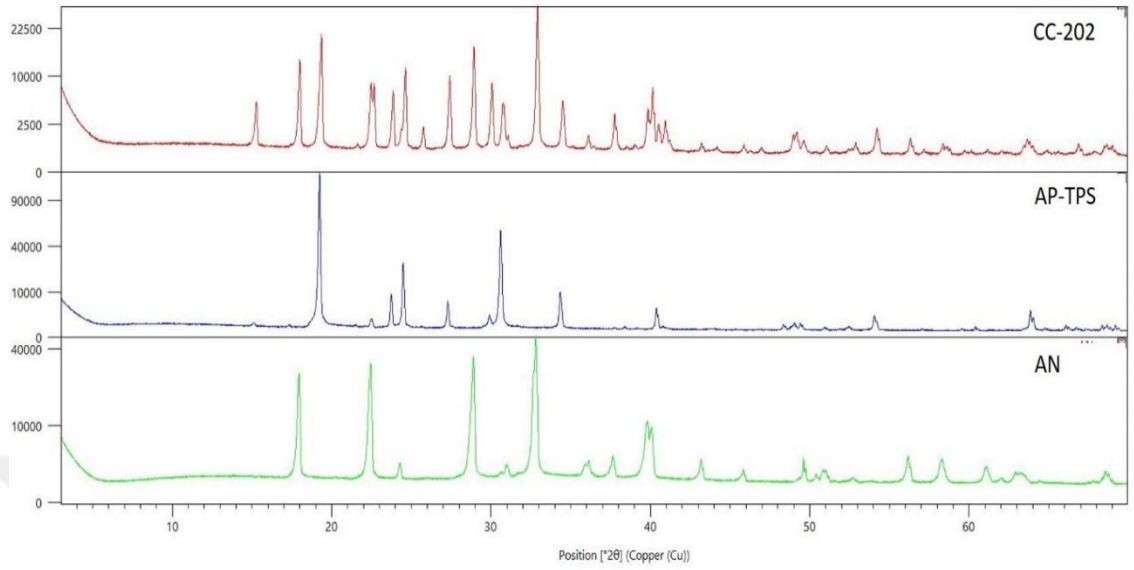
CC-124 Kodlu Çalışma XRD Analizi



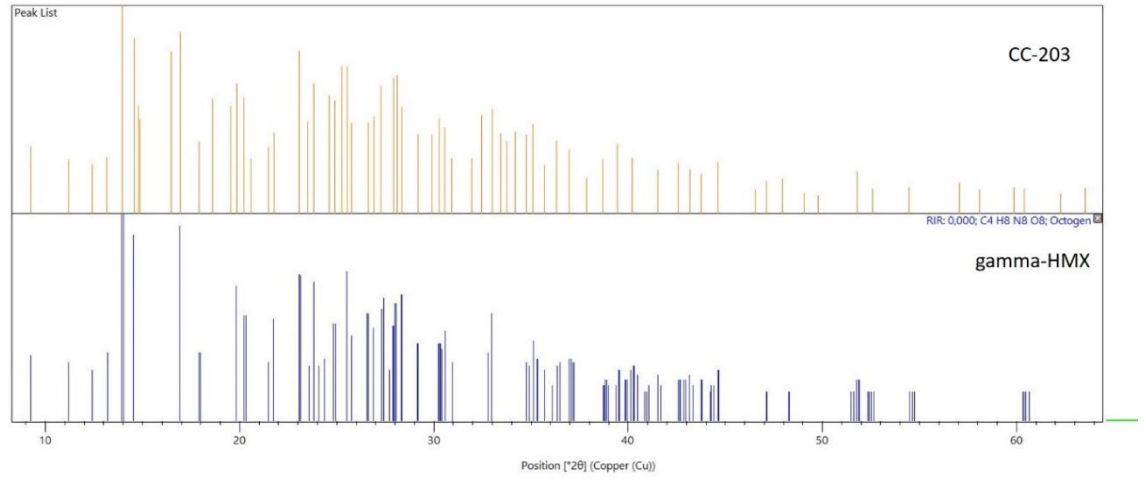
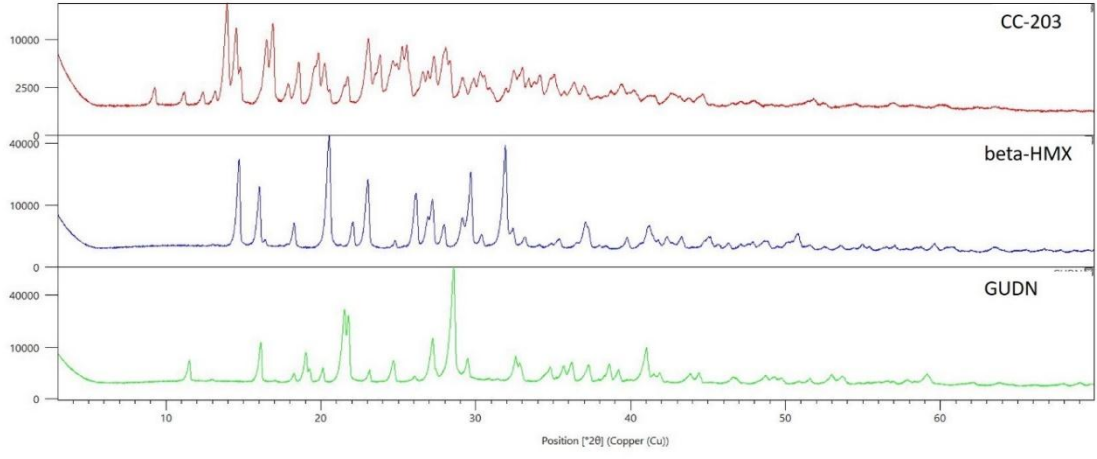
CC-201 Kodlu Çalışma XRD Analizleri



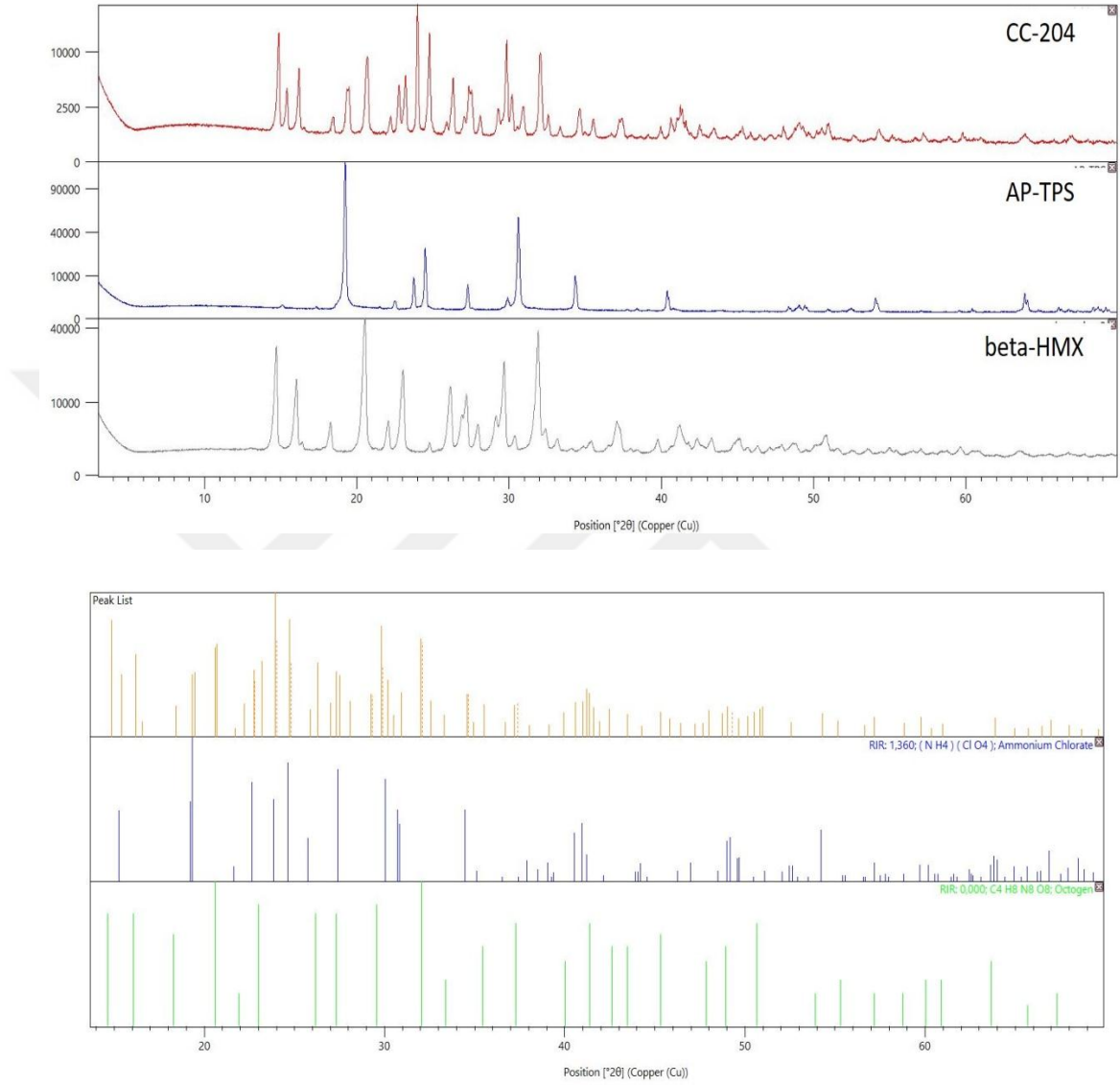
CC-202 Kodlu Çalışma XRD Analizi



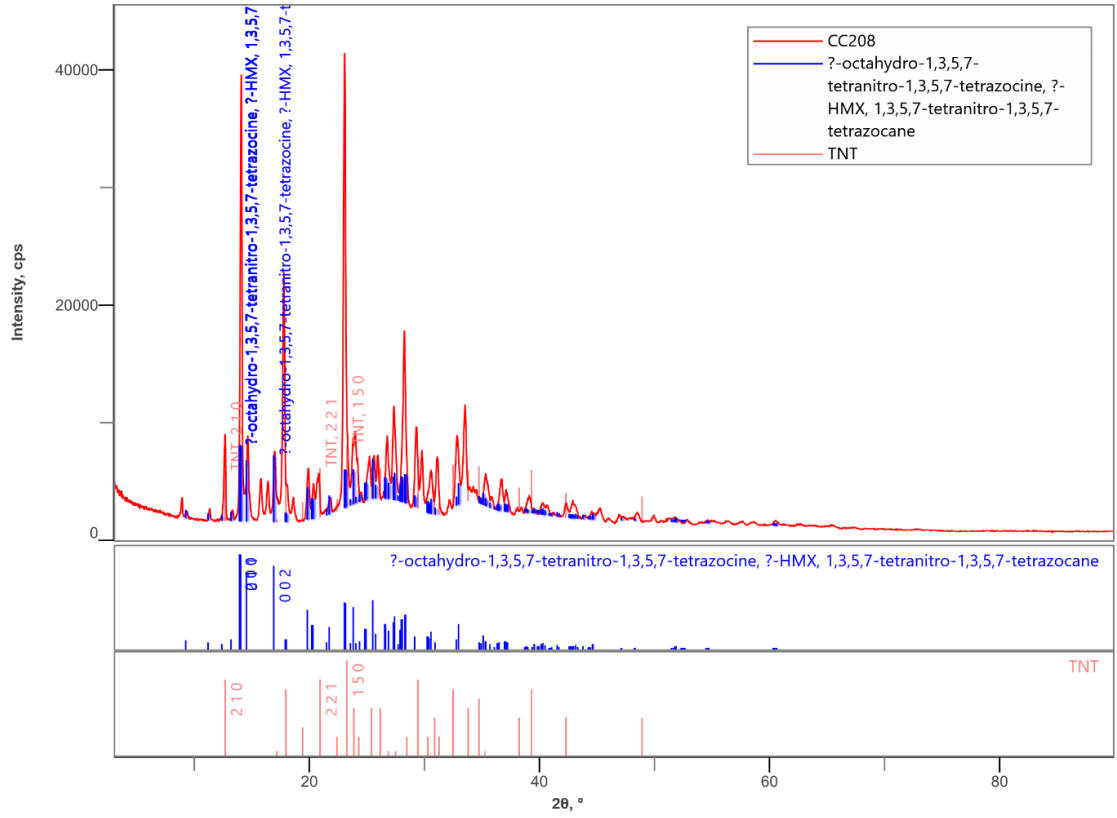
CC-203 Kodlu Çalışma XRD Analizi



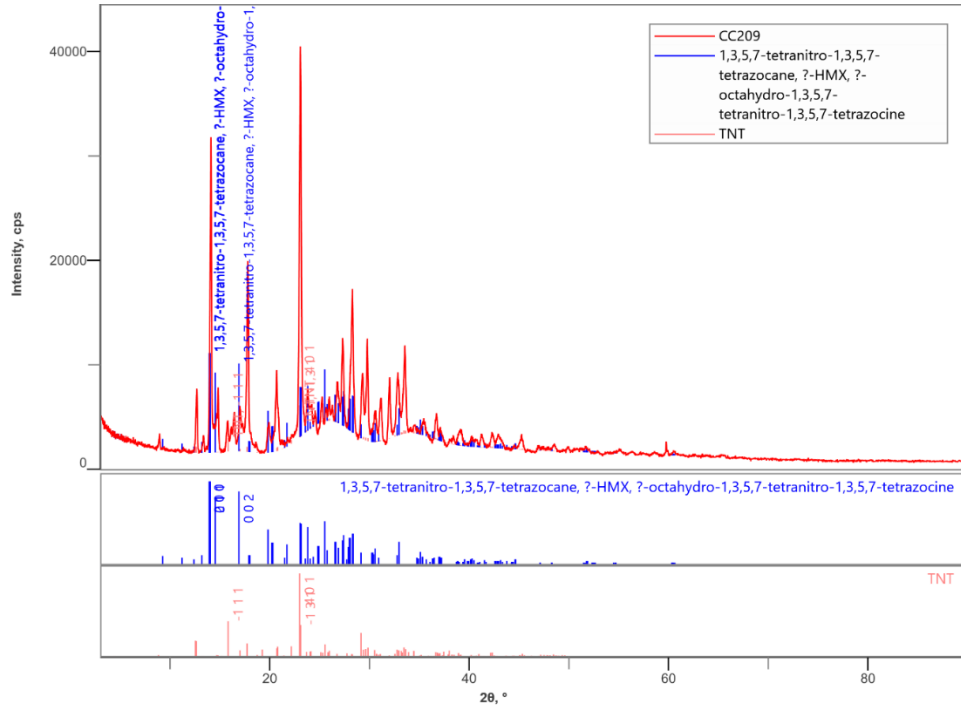
CC-204 Kodlu Çalışma XRD Analizi



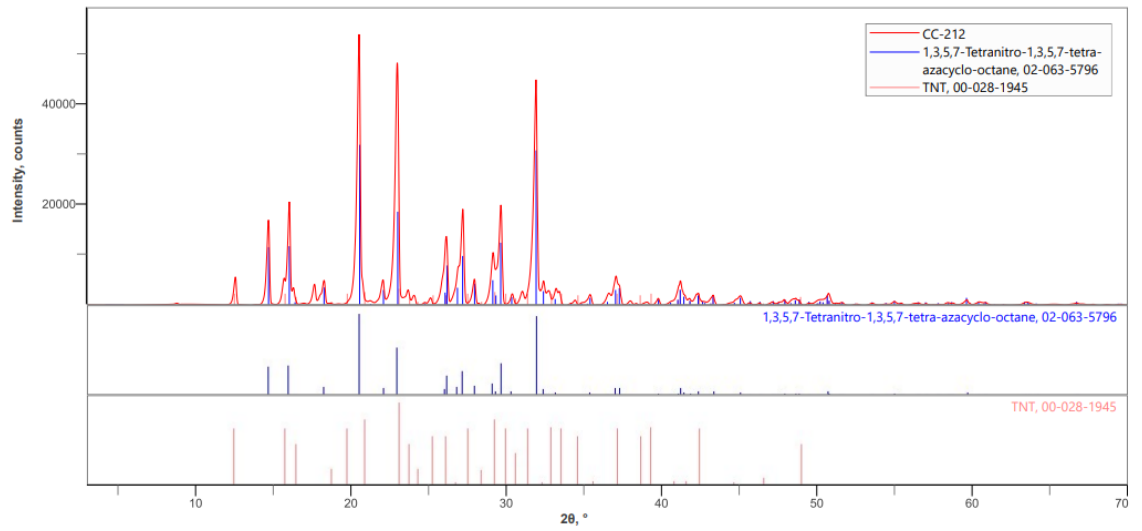
CC-208 Kodlu Çalışma XRD Analizi



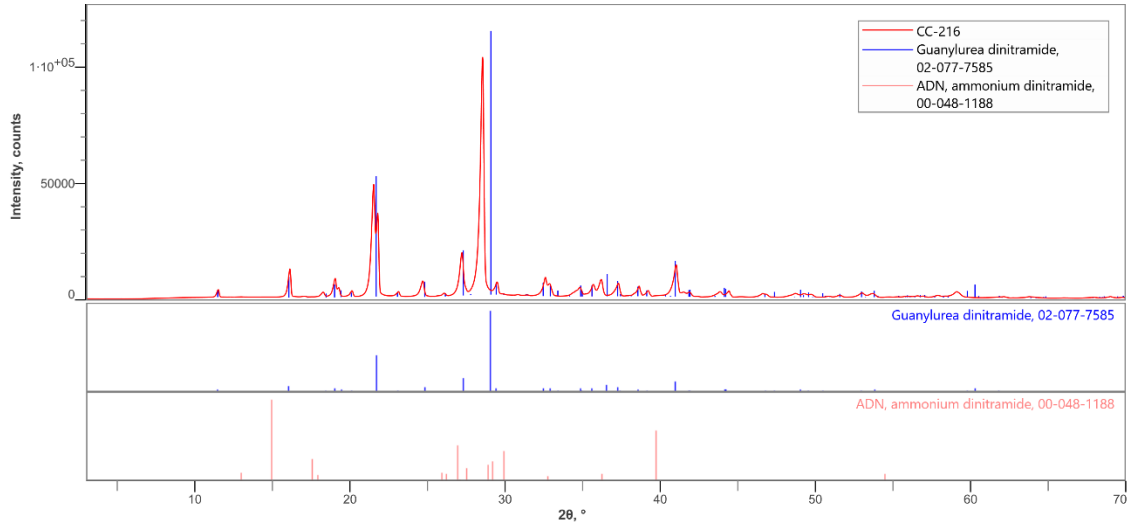
CC-209 Kodlu Çalışma XRD Analizi



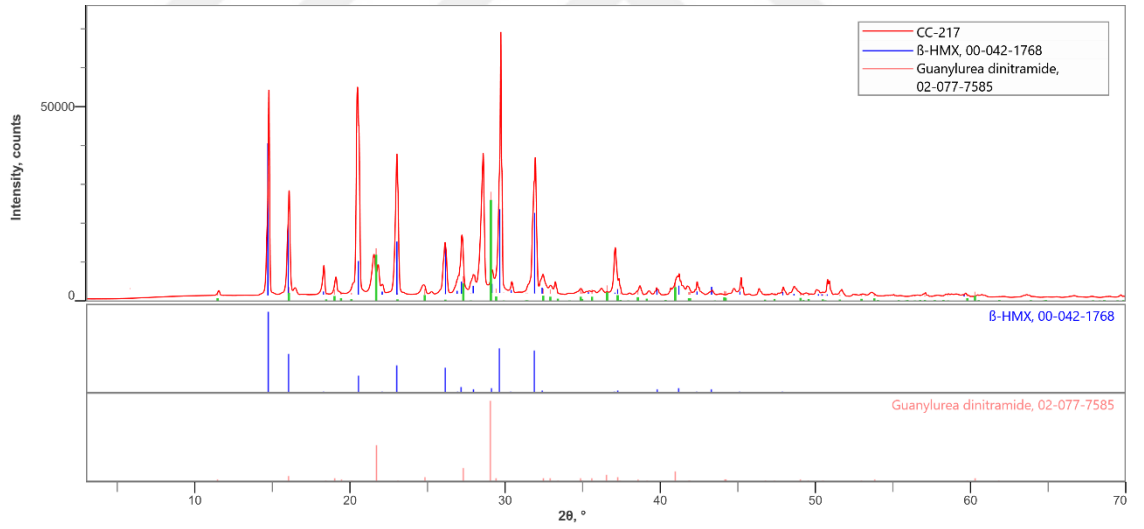
CC-212 Kodlu Çalışma XRD Analizi



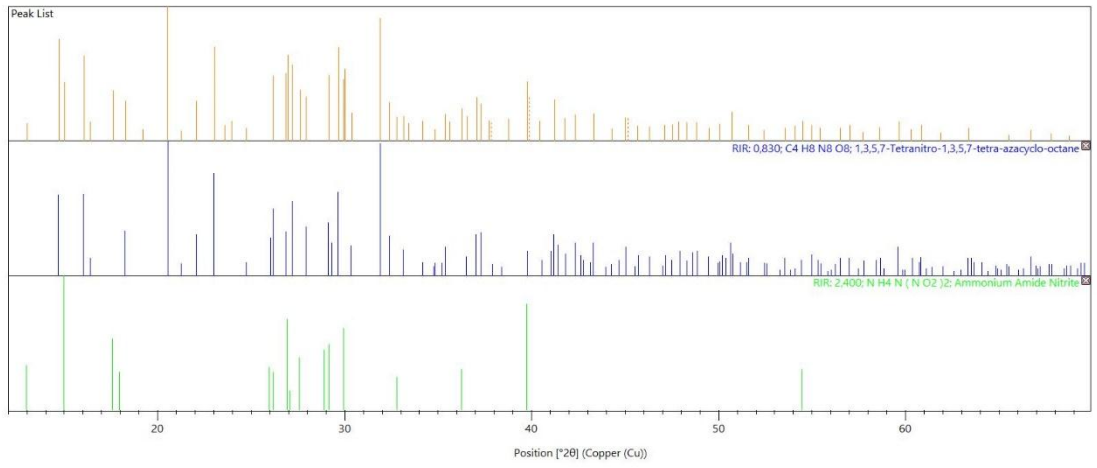
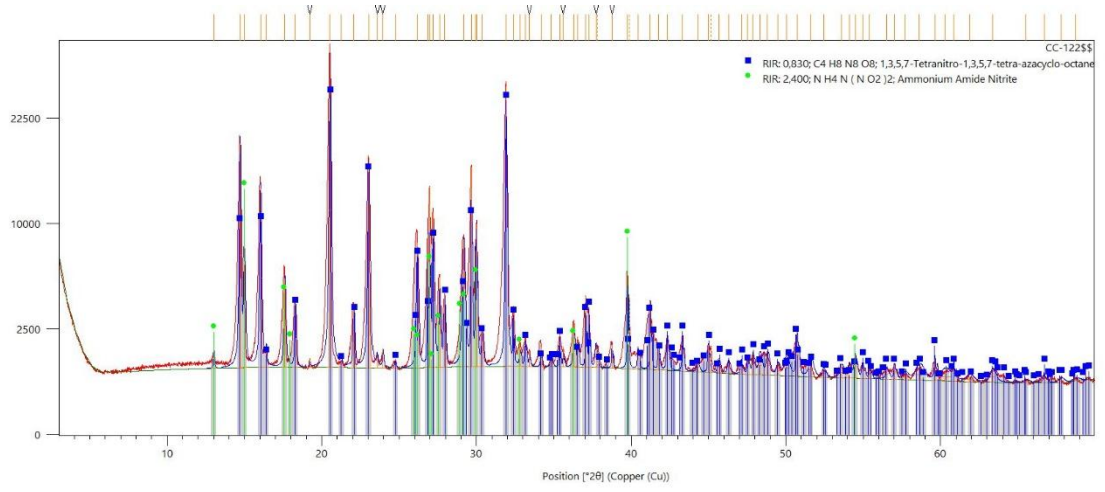
CC-216 Kodlu Çalışma XRD Analizi



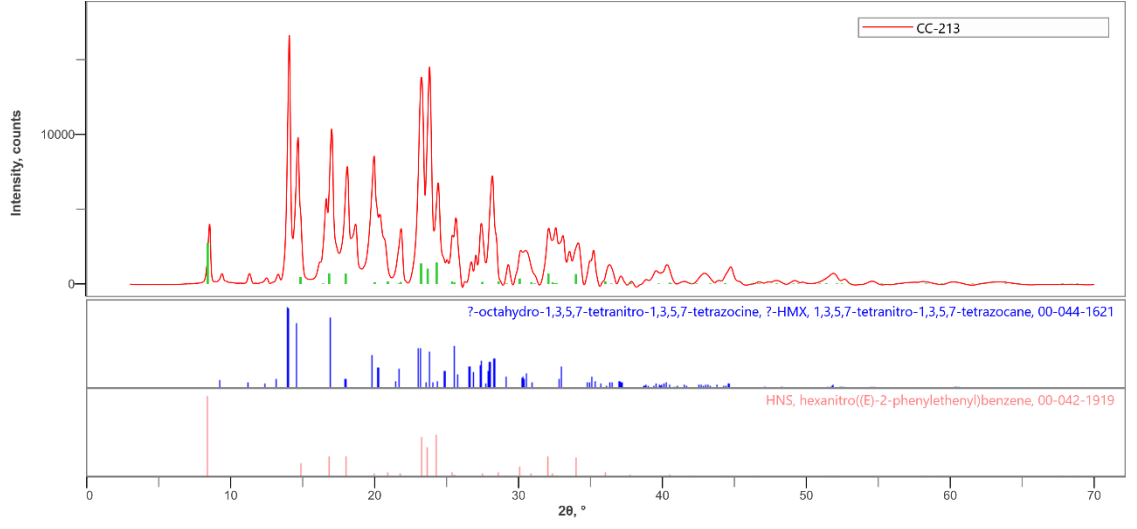
CC-217 Kodlu Çalışma XRD Analizi



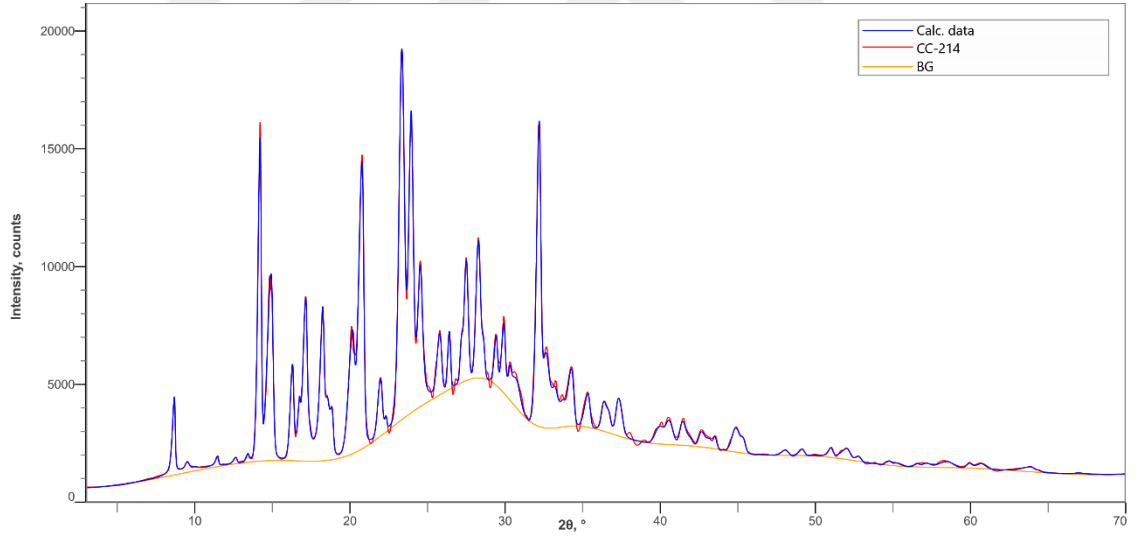
CC-122 Kodlu Çalışma XRD Analizi



CC-213 Kodlu Çalışma XRD Analizi

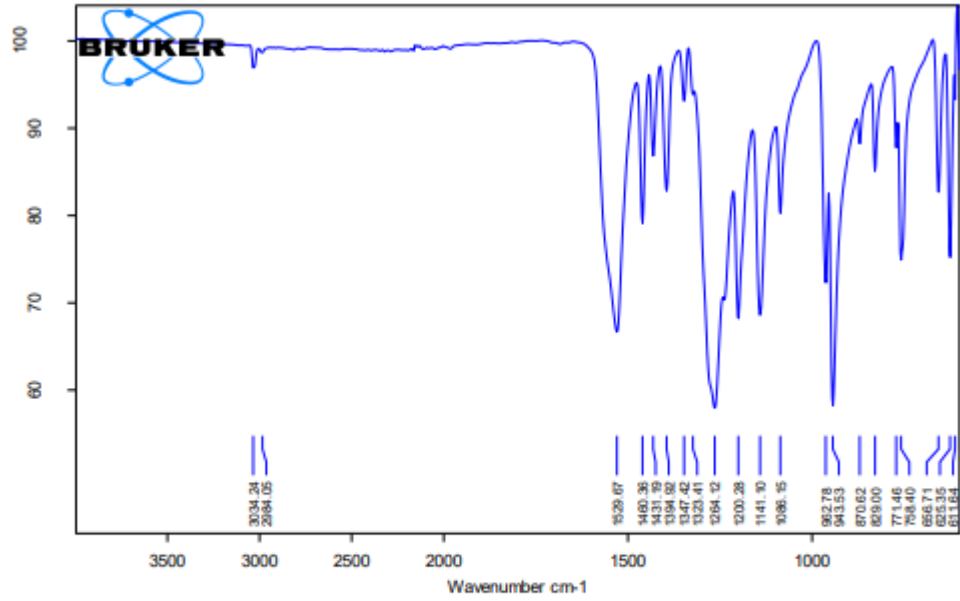


CC-214 Kodlu Çalışma XRD Analizi



EK 2 Ftir Spektrumları

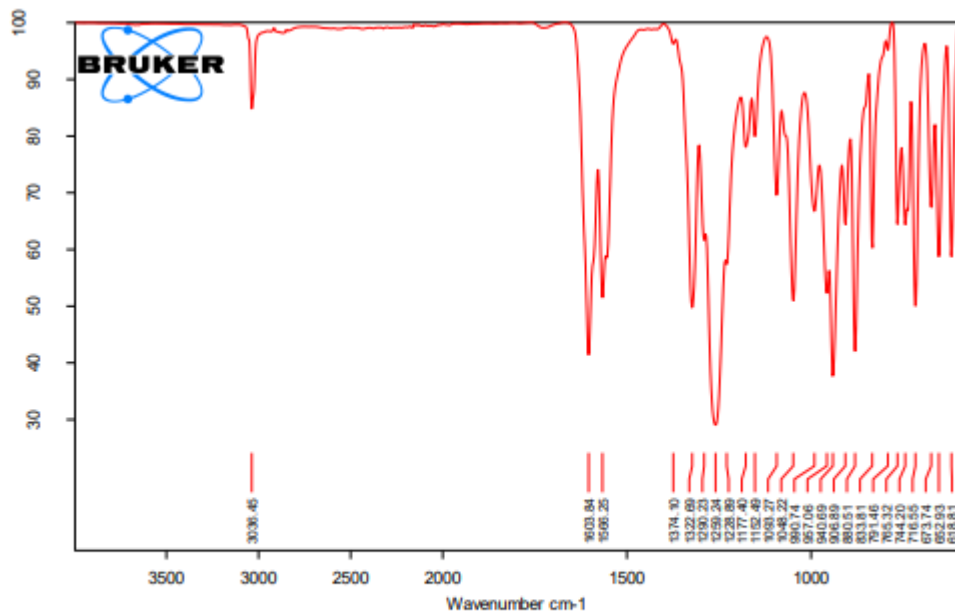
HMX Class 2 FTIR Spektrumu



C:\104\2021\KMTB\CC-HMX Class 2 RUN2.0	CC-HMX Class 2 RUN2	Instrument type and / or accessory	11.10.2021
--	---------------------	------------------------------------	------------

Page 1/1

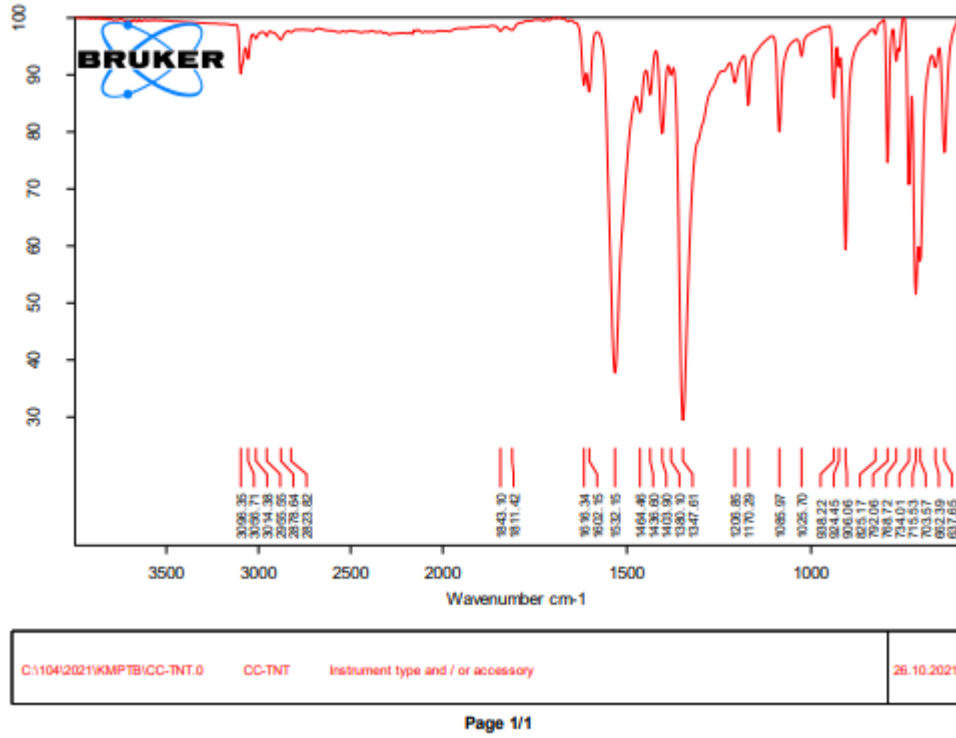
Beta-HNIW FTIR Spektrumu



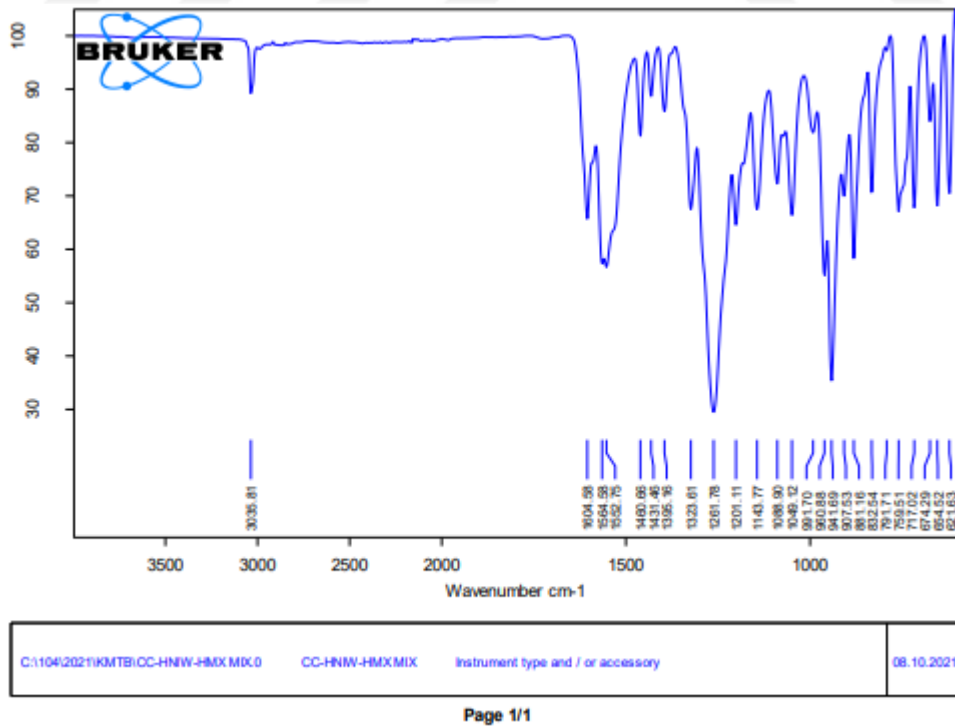
C:\104\2021\KMTB\CC-HNIW.0	CC-HNIW	Instrument type and / or accessory	08.10.2021
----------------------------	---------	------------------------------------	------------

Page 1/1

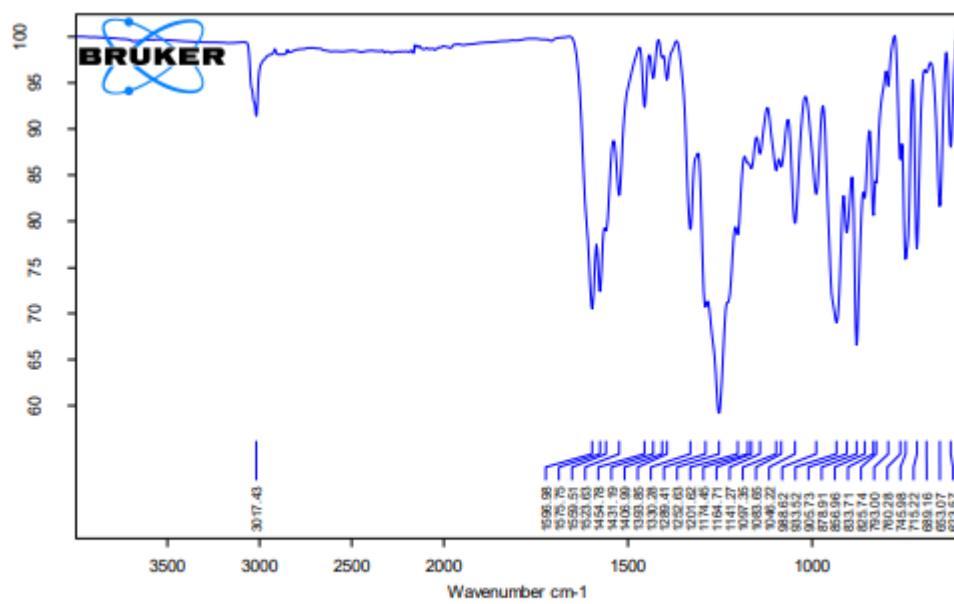
Rekristalize TNT FTIR Spektrumu



HNIW-HMX Fiziksel Karışımı FTIR Spektrumu



CC-236 FTIR Spektrumu



C:\104\2021\KMTB\CC-236.0

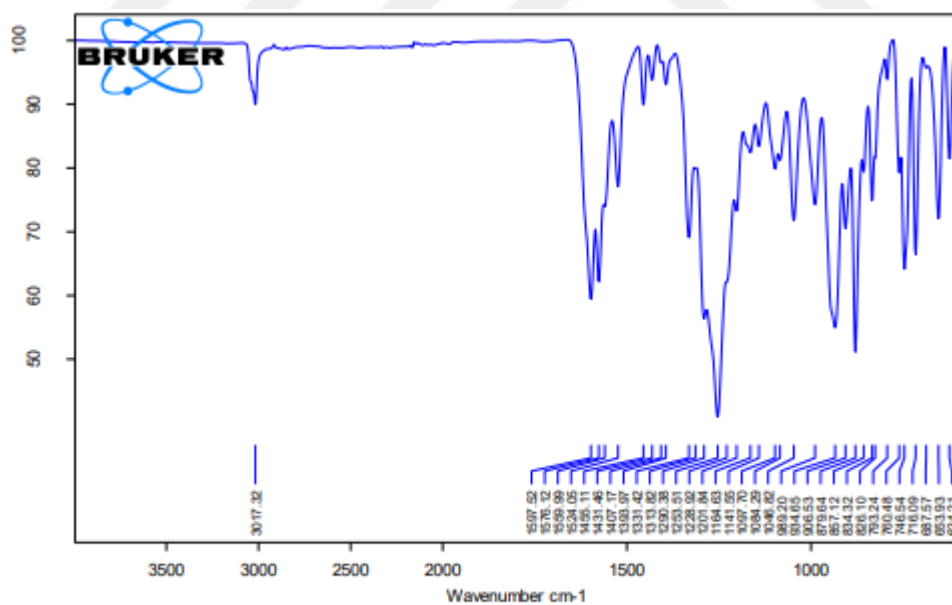
CC-236

Instrument type and / or accessory

08.10.2021

Page 1/1

CC-237 FTIR Spektrumu



C:\104\2021\KMTB\CC-237.0

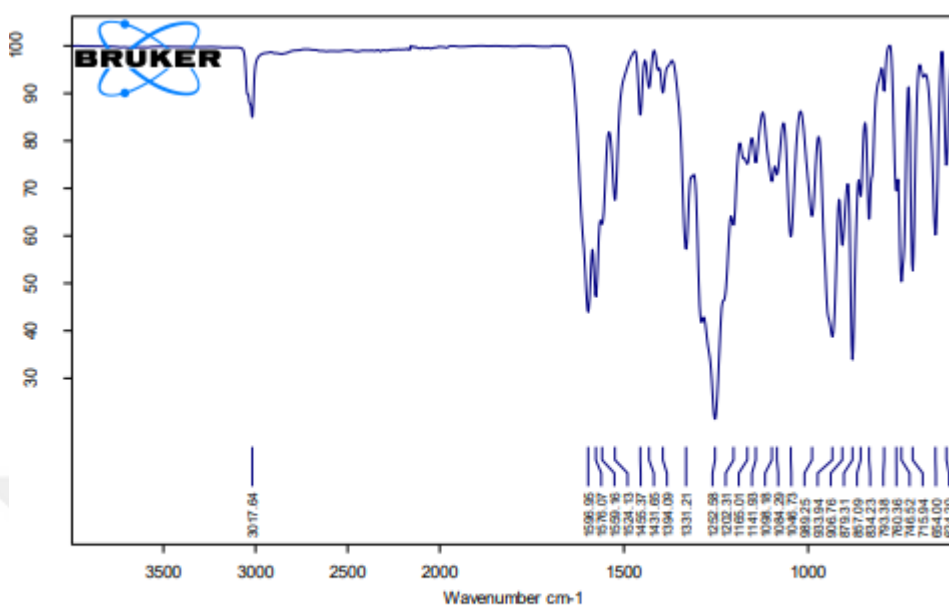
CC-237

Instrument type and / or accessory

08.10.2021

Page 1/1

CC-239 FTIR Spektrumu



C:\104\2021\KMPTB\CC-239.0

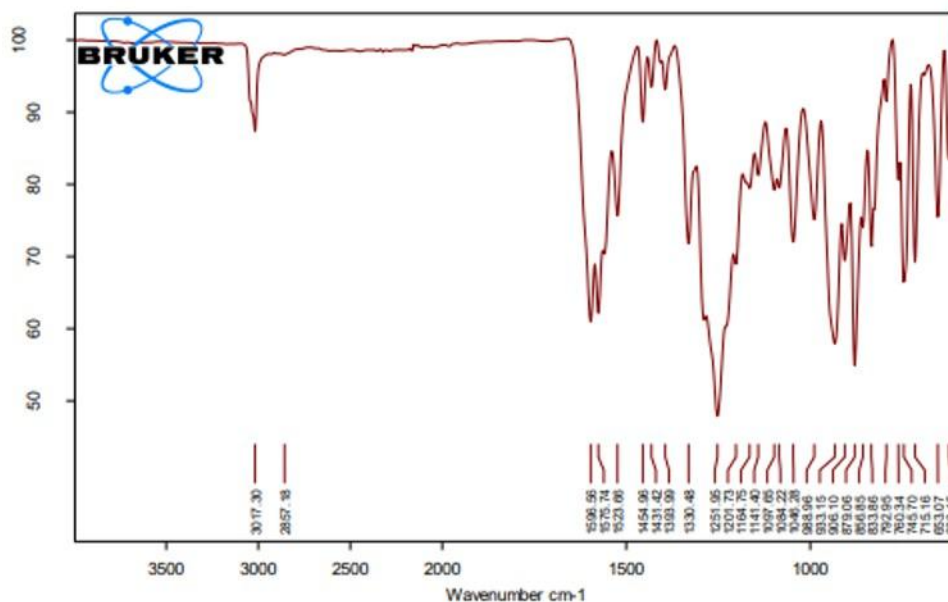
CC-239

Instrument type and / or accessory

15.11.2021

Page 1/1

CC-236USM FTIR Spektrumu



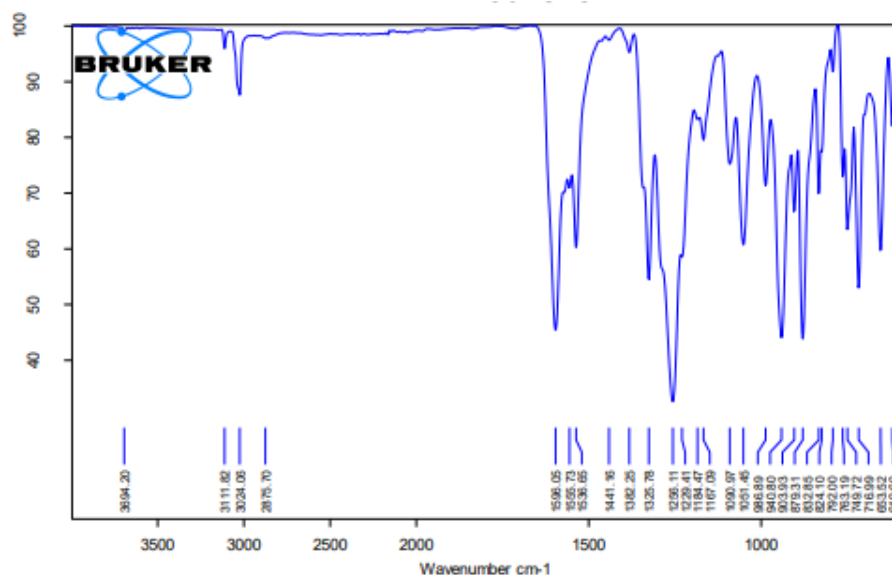
C:\104\2021\ CC-236USM

Instrument type and / or accessory

15.11.2021

Page 1/1

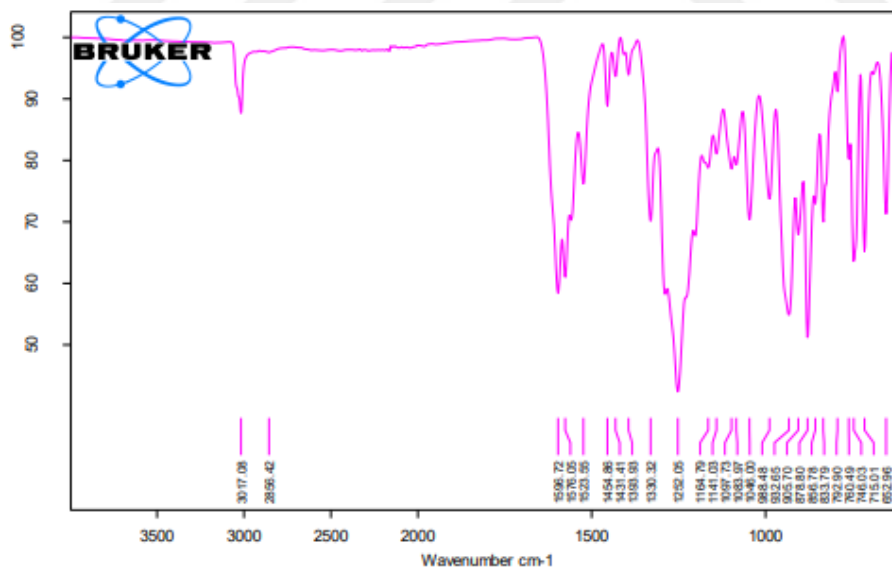
CC-248 FTIR Spektrumu



C:\104\2021\KMP\TB\CC-248.0 CC-248 Instrument type and / or accessory 26.10.2021

Page 1/1

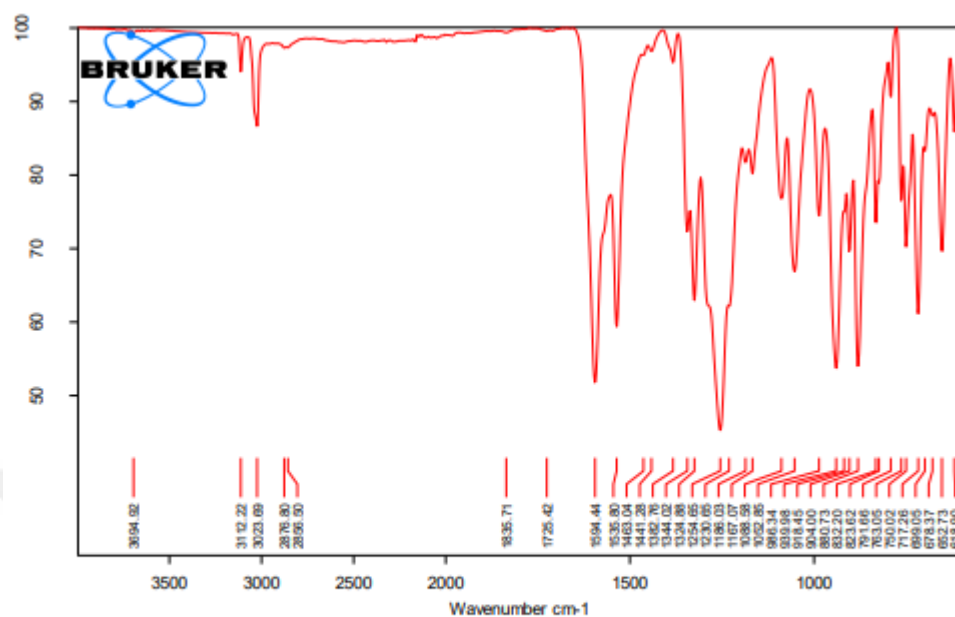
CC-252 FTIR Spektrumu



C:\104\2021\KMP\TB\CC-252.0 CC-252 Instrument type and / or accessory 15.11.2021

Page 1/1

CC-253 FTIR Spektrumu



C:\104\2021\KMPTB\CC-253.0	CC-253	Instrument type and / or accessory	15.11.2021
----------------------------	--------	------------------------------------	------------

EK 3 Darbe Hassasiyeti Testleri

HMX Class 2 Darbe Hassasiyeti Testleri

Operator	Tarih	Talep No.	Katılı No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)
			HMX Class 2	21	36

Başlangıç Noktası Belirleme										
Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Darbe Hassasiyeti									
i	n	1.n	2.n						
6	0	0	0						
5	0	0	0						
4	0	0	0						
3	1	3	9						
2	3	5	12						
1	5	5	5						
0	5	0	0						
d(aralık)	Ns	A	B						
2	14	14	26						
Test Sonucu:									
s/d		3.00	H90 -						
s/d		1.4	H90 +						

Not: s/d değeri 0.5 - 2.0 aralığında olmalıdır. Aralık dışında ise test tekrar yapılmalıdır.

Testin sonucu H90+ ve H90- hücreleri arasında yeşil ile boyanmış hücredir.

Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Test Edilen Değer (Joule)	+	-
10																																	
8	A																																
6		A																															
4			E																														
2																																	
Not																														Toplam		15	14

"A" reaksiyon gerçekleştiğini, "E" ise reaksiyon gerçekleşmediğini belirtir.

Beta-HNIW Darbe Hassasiyeti Testleri

Operatör	Tarih	Talep No.	Kafile No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)
			HNIW	22	37

Başlangıç Noktası Belirleme										
Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Darbe Hassasiyeti		c (min)		d (aralık)		Test Sonucu:		Not: s/d değeri 0.5 - 2.0 aralığında olmalıdır. Aralık dışında ise test tekrar yapılmalıdır.	
i	n	i	n	i	n	s/d	H50+	H50-	H50-3.95
6	0	0	0	0	0	0.7			
5	0	0	0	0	0				
4	0	0	0	0	0				
3	0	0	0	0	0				
2	1	2	4	4	4				
1	4	4	4	4	4				
0	9	0	0	0	0				
2	14	2	6	2	8				

Test Edilen Değer (Joule)		12		10		8		6		4		2		Toplam	
Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
12															
10															
8	A	A													
6	E	E													
4															
2															
"A" reaksiyon gerçekleştiğini, "E" ise reaksiyon gerçekleşmediğini belirtir.															

[illegible]

HNIW+HMX Karışımı için Darbe Hassasiyeti Testleri

Operator	Tarih	Talep No.	Katı No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)
			CC-HNIW/HMX MIX	22	35

Başlangıç Noktası Belirleme										
Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Darbe Hassasiyeti										
i	n	in	in	in						
6	0	0	0	0						
5	0	0	0	0						
4	0	0	0	0						
3	0	0	0	0						
2	1	2	2	4						
1	7	7	7	7						
0	6	0	0	0						
d(arak)	Ns	A	A	B						
2	14	9	11	11						
Test Sonucu: H50+ H50- H50- 0,7 2,29 4,29										

Not: s/d değeri 0,5 - 2,0 aralığında olmalıdır. Araklı dışında ise test tekrar yapılmalıdır.

Testin sonucu H50+ ve H50- hücreleri arasındaki yığılı ile boyanmış hücrelerdir.

Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Test Edilen Değer (Joule)	+
																															0	
10																															0	
8	A																														0	
6		A		A																											10	
4																															8	
2																															6	
																															4	
																															2	
																															Toplam	
																															16	
																															14	

Not: "A" reaksiyon gerçekleşmediği, "E" ise reaksiyon gerçekleşmediğini belirtir.

HNIW+TNT Karışımı için Darbe Hassasiyeti Testleri

Operator	Tarih	Talep No.	Katife No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)	Başlangıç Noktası Belirleme															Darbe Hassasiyeti											
						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10							i	n	L/n	P _{Z,n}							
						HNIW-TNT Karışım																					6	0	0	0		
											</																					

CC-236 için Darbe Hassasiyeti Testleri

Operatör	Tarih	Talep No.	Kafle No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)	Darbe Hassasiyeti																													
						i	n	L/n	P/2.n																										
			CC 236	22	35	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
						5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
						4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
						3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
						2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
						1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4				
						0	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9				
						c (min)		d(aralık)		Ns		A		B																					
						2			14		6																								
						Test Sonucu:					s/d		H50 +		H50 -																				
											0,7		3,85		3,85																				
Not: s/d değeri 0.5 - 2.0 aralığında olmalıdır. Aralık dışında ise test tekrarı yapılmalıdır.																																			
Testin sonucu H50+ ve H50- hücreleri arasından yeşil ile boyanmış hücredir.																																			
Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Test Edilen Değer (Joule)	-			
																															0	0	0		
10																															0	0	0		
8	A						A																							10	0	0			
6	A	A			E		A	A			A								A	A									8	2	0				
4		A	A		E		A	A		E	A	A			A		A	E	E										6	5	1				
2				E						E					A		A	E											4	9	4				
					E					E				E	E	E													2	0	9				
Not	"A" reaksiyon gerçekleşmedi, "E" ise reaksiyon gerçekleşmediği bildirir.																																		
	Toplam																													16	14				

254

CC-237 için Darbe Hassasiyeti Testleri

Operator	Tarih	Talep No.	Kafile No.	Sıcaklık (°C)	Nemi (%)
			CC-237	21	38

Başlangıç Noktası Belirleme										
Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Darbe Hassasiyeti										
i	n	i,n	p*2,n							
6	0	0	0							
5	0	0	0							
4	1	4	16							
3	9	27	81							
2	5	10	20							
1	0	0	0							
0	0	0	0							
c (min)	d(aralık)	Ns	A	B						
0,5	0,5	15	41	117						

CC-239 için Darbe Hassasiyeti Testleri

Operator	Tarih	Talep No.	Katılı No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)
			CC-239	22	24

Başlangıç Noktası Belirleme										
Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Darbe Hassasiyeti									
i	n	i.n	i²2.n						
6	0	0	0						
5	0	0	0						
4	0	0	0						
3	1	3	9						
2	7	14	28						
1	7	7	7						
0	0	0	0						
c (min)	d(aralık)	ns	A						
1	15	24	44						
Test Sonucu:									
s/d									
H50 +									
2.10									
H50 -									
3.10									

Not: s/d değeri 0.5 - 2.0 aralığında olmalıdır. Aralık dışında ise test tekrar yapılmalıdır.

Testin sonucu H50+ ve H50- hücreleri arasında yeşil ile boyanan hücredir.

Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Test Edilen Değer (Joule)	+	-
5																																	
4																																	
3																																	
2	A		A		A		E		A		E		E		A		E		A		E		A		E		A		E				
1		E		E		E		E		E		E		E		E		E		E		E		E		E		E		E			
Not																																	

"A" reaksiyon gerçekleştiğini, "E" ise reaksiyon gerçekleşmediğini belirtir.

Toplam 15 15

CC-248 için Darbe Hassasiyeti Testleri

Operator	Tarih	Talep No.	Kafle No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)
			CC-248	22	25

Başlangıç Noktası Belirleme										
Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Darbe Hassasiyeti														
i	n	i,n	i*2,n											
6	0	0	0											
5	0	0	0											
4	1	4	16											
3	7	21	63											
2	7	14	28											
1	0	0	0											
0	0	0	0											
d(aralık)	NS	A	B											
c (min)	1	15	107											
s/d	0,7	H50 + 3,10	H50 - 4,10											

Test Sonucu:

Not : s/d değeri 0,5 - 2,0 aralığında olmalıdır. Aralık dışında ise test tekrar yapılmalıdır.

Testin sonucu H50+ ve H50- hücreleri arasından yeşil ile boyanan hücredir.

Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Test Edilen Değer (Joule)	+	-
																															0	0	0
																															0	0	0
5																					A									5	1	0	
4				A						A										E		A								4	7	1	
3	A		E		E		A		E		A		A		E		E													3	7	7	
2		E						E				E		E									E							2	0	7	
1																														1	0	0	
																														Toplam	15	15	

Not

"A" reaksiyon gerçekleştiği, "E" ise reaksiyon gerçekleşmediğini belirtir.

Operatör	Tarih	Talep No.	Kafile No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)
			CC-252	23	33

Başlangıç Noktası Belirleme										
Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Darbe Hassasiyeti										
i	n	M2,n								
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	2	4	4	4	4	4	4	4	4	8
1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
c (min)		d(aralık)		Ns		A		B		
1		1		14		10		14		
Test Sonucu:		s/d		H50 +		H50 -		H50		
		0,8		3,25		3,25		3,25		

Not: s/d değeri 0,5 - 2,0 aralığında olmalıdır. Aralık dışında ise test tekrar yapılmalıdır.

Testin sonucu H50+ ve H50- hücreleri arasında Yeşil ile boyanan hücredir.

Test Edilen Değer (Joule)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Test Edilen Değer (Joule)	+	-		
6																																0	0	0	0
5																																6	0	0	0
4																																5	0	0	0
3	A							A		A			A																			4	2	0	0
2	A	A		A		E		E		E		E		A																		3	7	2	2
1		E	E		E										E																	2	7	6	6
															E																	1	0	6	6
Not	"A" reaksiyon gerçekleşmediği, "E" ise reaksiyon gerçekleşmediği belirtilir.																														Toplam		16	14	

259

260

Beta-HNIW Sürtünme Hassasiyeti Testi

[illegible]

262

NIW+TNT Karışımı Sürtünme Hassasiyeti Testi

Operator	Tarih	Talep No.	Katıe No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)
			HNW-TNT Karışım	25	21

Başlangıç Noktası Belirleme										
Test Edilen Değer (Newton)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Darbe Hassasiyeti									
i	n	t,n	p2,n						
6	0	0	0						
5	0	0	0						
4	7	28	112						
3	5	15	45						
2	3	6	12						
1	0	0	0						
0	0	0	0						
c (min)	d(aralık)	Ns	A						
96	16	15	169						
Test Sonucu: s/d									
1,0									
H50+ 140,27									
H50- 156,27									

Not : s/d değeri 0.5 - 2.0 aralığında olmalıdır. Aralık dışında ise test tekrar yapılmalıdır.

Testin sonucu H50+ ve H50- hücreleri arasında yeşil ile boyanan hücredir.

Test Edilen Değer (Newton)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Test Edilen Değer (Newton)	+	-
160					A																												
144	A			E							A																						
128	E		E									A																					
112													A																				
96																																	
Toplam																														15	15		

Not : "A" reaksiyon gerçekleştiğini, "E" ise reaksiyon gerçekleşmediğini belirtir.

264

[illegible][illegible]

Test Edilen Değer (Newton)	+	-
0	0	0
0	0	0
160	2	0
144	7	2
128	4	7
112	1	5
96	0	2
Toplam	14	16

Not
Not

[illegible][illegible]

Not

266

CC-237 Sürtünme Hassasiyeti Testi

Sürtünme Hassasiyeti			
i	n	t.n	i*2,n
6	0	0	0
5	0	0	0
4	4	16	64
3	7	21	63
2	2	4	8
1	0	0	0

c (min)	d (aralık)	Ne	A	B
96	16	13	41	135

Test Sonucu:	s/d	H50+	H50-
0.81	138	46	154

Not: s/d değeri 0.5 - 2.0 aralığında olmalıdır. Aralık dışında ise test tekrar yapılmalıdır.

Testin sonucu H50+ ve H50- hücreleri arasındaki yeşil ile boyanan hücredir.

Test Edilen Değer (Newton)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
160																														
144																														
128																														
112																														
96																														

Test Edilen Değer (Newton)	Test Edilen Değer (Newton)	+
0	0	0
0	0	0
160	160	4
144	144	7
128	128	2
112	112	0
96	96	0
Toplam	Toplam	13

Operator	Tarih	Talep No.	Kafle No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)
			CC 237	21	40

Başlangıç Noktası Belirleme						
Test Edilen Değer (joule)	1	2	3	4	5	6

Not:	

CC-239 Sürtünme Hassasiyeti Testleri

Operator	Tarih	Talep No.	Kafile No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)	Darbe Hassasiyeti																													
						i	n	i,n																											
			CC 239	25	21	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
						5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
						4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
						3	3	3	9	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	
						2	6	6	12	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	
						1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	

CC-248 Sürtünme Hassasiyeti Testleri

Operator	Tarih	Talep No.	Kafle No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)
			CC248	24	32

Başlangıç Noktası Belirleme										
Test Edilen Değer (Newton)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Darbe Hassasiyeti		Darbe Hassasiyeti	
i	n	i,n	i²2,n
6	0	0	0
5	0	0	0
4	1	4	16
3	3	9	27
2	7	14	28
1	4	4	4
0	0	0	0
c (min)		d (aralık)	e
96	16	15	75
Test Sonucu:		s/d	H50+ H50- H50-137 07
		1,2	

Not : s/d değeri 0.5 - 2.0 aralığında olmalıdır. Aralık dışında ise test tekrarı yapılmalıdır.

Testin sonucu H50+ ve H50- hücreleri arasında yeşil ile boyanan hücredir.

Test Edilen Değer (Newton)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Test Edilen Değer (Newton)	+	-
160																																	
144																																	
128																																	
112																																	
96																																	
Not : "A" reaksiyon gerçekleştiğini, "E" ise reaksiyon gerçekleşmediğini belirtir.																																	
Toplam																																	
15																																	

CC-252 Sürtünme Hassasiyeti Testleri

Operatör	Tarih	Talep No.	Kafile No.	Sıcaklık (°C)	Nem (%)	Darbe Hassasiyeti																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
						i	n	i,n	i²2,n																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
			CC252	27	30	6	0	0	0	0	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												

CC-253 Sürtünme Hassasiyeti Testleri

Operatör	Tarih	Talep No.	Kafle No.	Sıcaklık [°C]	Nem (%)
			CC253	26	31

Başlangıç Noktası Belirleme										
Test Edilen Değer (Newton)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Darbe Hassasiyeti		Darbe Hassasiyeti	
i	n	i,n	i²2,n
6	0	0	0
5	0	0	0
4	2	8	32
3	5	15	45
2	6	12	24
1	2	2	2
0	0	0	0
c (min)	d(aralık)	Ns	A
96	16	15	37
			103
Test Sonucu:			
s/d			
1.3			
H50 +			
127.47			
H50 -			
143.47			

Not: s/d değeri 0.5 - 2.0 aralığında olmalıdır. Aralık dışında ise test tekrarı yapılmalıdır.

Testin sonucu H50+ ve H50- hücreleri arasında yeşil ile boyanan hücredir.

Test Edilen Değer (Newton)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Test Edilen Değer (Newton)	+	-
160																																	
144																																	
128	A																																
112	A																																
96																																	
"A" reaksiyon gerçekleştiğini, "E" ise reaksiyon gerçekleşmediğini belirtir.																																	
Toplam																																	
15																																	

EK 5 Gerçek Yoğunluk Testleri İçin Test Raporları

HMX Class 2 Gerçek Yoğunluk Testleri



Measurement Report

Pycnometer Serial Number: 1050020703 Software Version: 1.001.023

Sample Information

Sample ID: KIVANC HMX CLASS 2
Sample Weight: 2.6503 g
Date: 2021.10.8
Start Time: 11:36:21
Run Time: 0:18:31

Measurement Settings

Gas Type: Helium
Target Pressure: 18.0000 psi
Flow Direction Mode: Sample First
Equilibration Mode: Temperature and Pressure
Temperature Control: On
Target Temperature: 20.000 °C
Flow Mode: Coarse Powder
Cell Size: Small
Preparation Mode: Flow
End Mode Criteria: Better than 0.1%

Results

True Density
1.8828 g/cm³
Average Volume
1.408 cm³
Percent Variance
0.0658 %

Run Data

Run	Volume	Density	Temperature
1	1.4097 cm ³	1.8800 g/cm ³	20.015 °C
2	1.4062 cm ³	1.8847 g/cm ³	20.000 °C
3	1.4069 cm ³	1.8837 g/cm ³	20.002 °C
4	1.4075 cm ³	1.8829 g/cm ³	20.005 °C
5	1.4080 cm ³	1.8824 g/cm ³	20.006 °C

Beta-HNIW Gerçek Yoğunluk Testleri



Measurement Report

Pycnometer Serial Number: 1050020703 Software Version: 1.001.023

Sample Information

Sample ID: KIVANC HNIW
Sample Weight: 2.5452 g
Date: 2021.10.8
Start Time: 10:55:57
Run Time: 0:22:40

Measurement Settings

Gas Type: Helium
Target Pressure: 18.0000 psi
Flow Direction Mode: Sample First
Equilibration Mode: Temperature and Pressure
Temperature Control: On
Target Temperature: 20.000 °C
Flow Mode: Coarse Powder
Cell Size: Small
Preparation Mode: Flow
End Mode Criteria: Better than 0.1%

Results

True Density
1.9718 g/cm³
Average Volume
1.291 cm³
Percent Variance
0.0950 %

Run Data

Run	Volume	Density	Temperature
1	1.2941 cm ³	1.9667 g/cm ³	20.011 °C
2	1.2924 cm ³	1.9694 g/cm ³	19.995 °C
3	1.2903 cm ³	1.9726 g/cm ³	19.997 °C
4	1.2887 cm ³	1.9750 g/cm ³	20.001 °C
5	1.2922 cm ³	1.9696 g/cm ³	20.003 °C
6	1.2902 cm ³	1.9726 g/cm ³	20.003 °C

HNIW+HMX Karışımı Gerçek Yoğunluk Testleri



Measurement Report

Pycnometer Serial Number: 1050020703 Software Version: 1.001.023

Sample Information

Sample ID: CC HNIW HMX MIX
Sample Weight: 2.6785 g
Date: 2021.10.8
Start Time: 13:12:13
Run Time: 0:23:00

Measurement Settings

Gas Type: Helium
Target Pressure: 18.0000 psi
Flow Direction Mode: Sample First
Equilibration Mode: Temperature and Pressure
Temperature Control: On
Target Temperature: 20.000 °C
Flow Mode: Coarse Powder
Cell Size: Small
Preparation Mode: Flow
End Mode Criteria: Better than 0.1%

Results

True Density
1.9374 g/cm³
Average Volume
1.383 cm³
Percent Variance
0.0798 %

Run Data

Run	Volume	Density	Temperature
1	1.3855 cm ³	1.9332 g/cm ³	20.008 °C
2	1.3853 cm ³	1.9335 g/cm ³	19.980 °C
3	1.3813 cm ³	1.9391 g/cm ³	19.985 °C
4	1.3825 cm ³	1.9374 g/cm ³	19.995 °C
5	1.3818 cm ³	1.9384 g/cm ³	19.999 °C
6	1.3817 cm ³	1.9385 g/cm ³	20.000 °C

CC-236 Gerçek Yoğunluk Testleri



Measurement Report

Pycnometer Serial Number: 1050020703 Software Version: 1.001.023

Sample Information

Sample ID: CC 236
Sample Weight: 2.6174 g
Date: 2021.10.8
Start Time: 10:21:56
Run Time: 0:19:12

Measurement Settings

Gas Type: Helium
Target Pressure: 18.0000 psi
Flow Direction Mode: Sample First
Equilibration Mode: Temperature and Pressure
Temperature Control: On
Target Temperature: 20.000 °C
Flow Mode: Coarse Powder
Cell Size: Small
Preparation Mode: Flow
End Mode Criteria: Better than 0.1%

Results

True Density
1.9204 g/cm³
Average Volume
1.363 cm³
Percent Variance
0.0954 %

Run Data

Run	Volume	Density	Temperature
1	1.3642 cm ³	1.9186 g/cm ³	20.014 °C
2	1.3626 cm ³	1.9209 g/cm ³	19.993 °C
3	1.3630 cm ³	1.9204 g/cm ³	19.998 °C
4	1.3600 cm ³	1.9246 g/cm ³	20.003 °C
5	1.3648 cm ³	1.9178 g/cm ³	20.006 °C

CC-237 Gerçek Yoğunluk Testleri



Measurement Report

Pycnometer Serial Number: 1050020703 Software Version: 1.001.023

Sample Information

Sample ID: CC 230
Sample Weight: 1.4930 g
Date: 2021.10.8
Start Time: 09:35:19
Run Time: 0:26:40

Measurement Settings

Gas Type: Helium
Target Pressure: 18.0000 psi
Flow Direction Mode: Sample First
Equilibration Mode: Temperature and Pressure
Temperature Control: On
Target Temperature: 20.000 °C
Flow Mode: Coarse Powder
Cell Size: Small
Preparation Mode: Flow
End Mode Criteria: Better than 0.1%

Results

True Density
1.9354 g/cm³
Average Volume
0.771 cm³
Percent Variance
0.0759 %

Run Data

Run	Volume	Density	Temperature
1	0.7749 cm ³	1.9267 g/cm ³	20.010 °C
2	0.7715 cm ³	1.9353 g/cm ³	19.993 °C
3	0.7708 cm ³	1.9371 g/cm ³	20.001 °C
4	0.7706 cm ³	1.9373 g/cm ³	20.007 °C
5	0.7729 cm ³	1.9318 g/cm ³	20.008 °C
6	0.7714 cm ³	1.9353 g/cm ³	20.007 °C

CC-252 Gerçek Yoğunluk Testleri



Measurement Report

Pycnometer Serial Number: 1050020703 Software Version: 1.001.023

Sample Information

Sample ID: CC-252
Sample Weight: 2.5707 g
Date: 2021.11.10
Start Time: 11:33:48
Run Time: 0:20:07

Measurement Settings

Gas Type: Helium
Target Pressure: 18.0000 psi
Flow Direction Mode: Sample First
Equilibration Mode: Temperature and Pressure
Temperature Control: On
Target Temperature: 20.000 °C
Flow Mode: Coarse Powder
Cell Size: Small
Preparation Mode: Flow
End Mode Criteria: Better than 0.1%

Results

True Density
1.9268 g/cm³
Average Volume
1.334 cm³
Percent Variance
0.0892 %

Run Data

Run	Volume	Density	Temperature
1	1.3386 cm ³	1.9205 g/cm ³	20.009 °C
2	1.3353 cm ³	1.9253 g/cm ³	19.998 °C
3	1.3324 cm ³	1.9293 g/cm ³	19.999 °C
4	1.3352 cm ³	1.9253 g/cm ³	20.002 °C
5	1.3330 cm ³	1.9285 g/cm ³	20.005 °C
6	1.3352 cm ³	1.9254 g/cm ³	20.003 °C

CC-253 Gerçek Yoğunluk Testleri



Measurement Report

Pycnometer Serial Number: 1050020703 Software Version: 1.001.023

Sample Information

Sample ID: CC-253
Sample Weight: 2.2192 g
Date: 2021.11.10
Start Time: 13:03:32
Run Time: 0:16:35

Measurement Settings

Gas Type: Helium
Target Pressure: 18.0000 psi
Flow Direction Mode: Sample First
Equilibration Mode: Temperature and Pressure
Temperature Control: On
Target Temperature: 20.000 °C
Flow Mode: Coarse Powder
Cell Size: Small
Preparation Mode: Flow
End Mode Criteria: Better than 0.1%

Results

True Density

1.8845 g/cm³

Average Volume

1.178 cm³

Percent Variance

0.0460 %

Run Data

Run	Volume	Density	Temperature
1	1.1779 cm ³	1.8840 g/cm ³	20.007 °C
2	1.1771 cm ³	1.8853 g/cm ³	20.001 °C
3	1.1786 cm ³	1.8829 g/cm ³	20.001 °C
4	1.1767 cm ³	1.8859 g/cm ³	20.002 °C
5	1.1776 cm ³	1.8845 g/cm ³	20.003 °C

EK 6 Parçacık Boyut Dağılımı Analizleri

HMX Class 2 Parçacık Boyut Dağılımı



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
KIVANÇ HMX CLASS II - Average

SOP Name:

Measured:

Friday, October 08, 2021 1:28:33 PM

Sample Source & type:
LOT NO

Measured by:
102 laboratuvar

Analysed:

Friday, October 08, 2021 1:28:35 PM

Sample bulk lot ref:

Result Source:
Averaged

Particle Name:

Default

Accessory Name:
Hydro 2000G (A)

Analysis model:
General purpose

Sensitivity:
Normal

Particle Rf:

1.520

Absorption:

0.1

Size range:

0.020 to 2000.000 μm

Obscuration:

23.79 %

Dispersant Name:

Water

Dispersant Rf:

1.330

Weighted Residual:

1.300 %

Result Emulation:

Off

Concentration:

0.0198 %Vol

Span :

4.372

Uniformity:

1.36

Result units:

Volume

Specific Surface Area:

1.38 m^2/g

Surface Weighted Mean D[3,2]:

4.355 μm

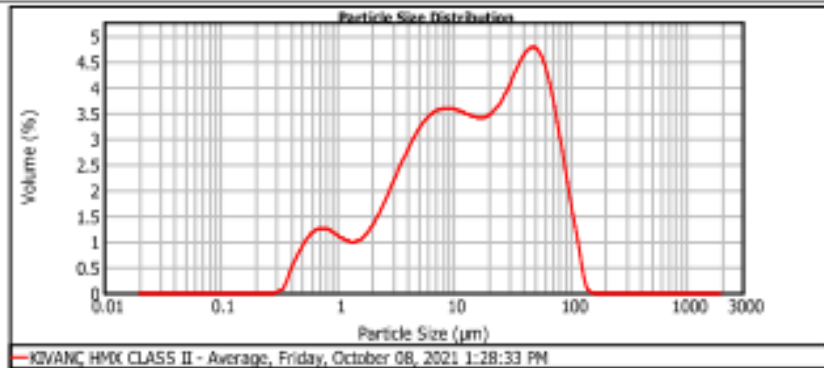
Vol. Weighted Mean D[4,3]:

25.841 μm

d(0.1): 1.629 μm

d(0.5): 14.800 μm

d(0.9): 66.335 μm



Size (μm)	Volume (%)	Size (μm)	Volume (%)	Size (μm)	Volume (%)	Size (μm)	Volume (%)	Size (μm)	Volume (%)	Size (μm)	Volume (%)
0.100	0.00	0.600	0.16	3.125	1.67	11.800	2.26	37.800	1.87	127.200	0.00
0.111	0.00	0.619	0.52	3.402	1.72	13.001	2.29	136.200	0.74	146.000	0.00
0.122	0.00	0.639	0.54	3.691	1.86	14.424	2.36	149.025	0.70	157.225	0.00
0.135	0.00	0.750	0.60	4.259	1.90	16.100	2.45	162.500	0.86	174.500	0.00
0.150	0.00	0.839	0.80	4.880	2.70	18.224	2.67	180.125	0.81	182.800	0.00
0.166	0.00	0.928	0.75	5.190	2.79	20.000	2.75	192.800	0.80	198.125	0.00
0.184	0.00	1.027	0.71	5.743	2.27	22.124	2.85	179.070	0.80	199.000	0.00
0.203	0.00	1.130	0.67	6.390	2.35	24.647	2.90	196.545	0.80	1112.000	0.00
0.225	0.00	1.257	0.66	7.053	2.36	27.125	3.10	220.000	0.80	1200.500	0.00
0.249	0.00	1.391	0.67	7.782	2.38	30.000	3.16	243.800	0.80	1387.800	0.00
0.276	0.00	1.540	0.70	8.612	2.70	33.190	3.15	269.301	0.80	1596.790	0.00
0.305	0.04	1.704	0.77	9.580	2.57	36.296	3.30	296.101	0.80	1807.300	0.00
0.337	0.10	1.885	0.89	10.645	2.35	40.000	2.80	329.077	0.80	1945.025	0.00
0.372	0.30	2.086	0.88	11.869	2.30	44.285	2.81	365.022	0.80	2048.800	0.00
0.412	0.44	2.308	1.12	13.213	2.29	49.221	2.77	403.884	0.80	2248.218	0.00
0.457	0.96	2.555	1.26	14.788	2.27	54.911	1.80	445.952	0.80	2500.000	0.00
0.505	0.99	2.827	1.41	16.511	2.25	60.434	1.80	494.045	0.80		
0.556	0.99	3.126	1.41	18.400	2.25	67.000	1.87	547.300	0.80		

Operator notes:

Beta-HNIW Parçacık Boyut Dağılımı



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
KIVANÇ HNIW - Average

Sample Source & type:
LOT NO

Sample bulk lot ref:

SOP Name:

Measured by:
102 laboratuvar

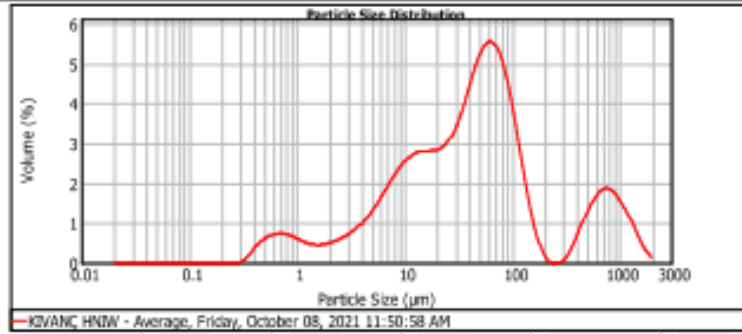
Result Source:
Averaged

Measured:
Friday, October 08, 2021 11:50:58 AM

Analysed:
Friday, October 08, 2021 11:50:59 AM

Particle Name: Default	Accessory Name: Hydro 2000G (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 1.520	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 18.89 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.837 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0277 %Vol	Span : 13.454	Uniformity: 3.12	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.805 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 7.445 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 149.219 um	

d(0.1): 4.225 um d(0.5): 42.696 um d(0.9): 579.650 um



Size (µm)	Volume (%)	Size (µm)	Volume (%)	Size (µm)	Volume (%)	Size (µm)	Volume (%)	Size (µm)	Volume (%)	Size (µm)	Volume (%)
0.100	0.00	0.100	0.01	0.100	0.01	0.100	0.01	0.100	0.01	0.100	0.01
0.111	0.00	0.111	0.01	0.111	0.01	0.111	0.01	0.111	0.01	0.111	0.01
0.122	0.00	0.122	0.01	0.122	0.01	0.122	0.01	0.122	0.01	0.122	0.01
0.135	0.00	0.135	0.01	0.135	0.01	0.135	0.01	0.135	0.01	0.135	0.01
0.148	0.00	0.148	0.01	0.148	0.01	0.148	0.01	0.148	0.01	0.148	0.01
0.162	0.00	0.162	0.01	0.162	0.01	0.162	0.01	0.162	0.01	0.162	0.01
0.177	0.00	0.177	0.01	0.177	0.01	0.177	0.01	0.177	0.01	0.177	0.01
0.193	0.00	0.193	0.01	0.193	0.01	0.193	0.01	0.193	0.01	0.193	0.01
0.210	0.00	0.210	0.01	0.210	0.01	0.210	0.01	0.210	0.01	0.210	0.01
0.228	0.00	0.228	0.01	0.228	0.01	0.228	0.01	0.228	0.01	0.228	0.01
0.247	0.00	0.247	0.01	0.247	0.01	0.247	0.01	0.247	0.01	0.247	0.01
0.267	0.00	0.267	0.01	0.267	0.01	0.267	0.01	0.267	0.01	0.267	0.01
0.288	0.00	0.288	0.01	0.288	0.01	0.288	0.01	0.288	0.01	0.288	0.01
0.310	0.00	0.310	0.01	0.310	0.01	0.310	0.01	0.310	0.01	0.310	0.01
0.333	0.00	0.333	0.01	0.333	0.01	0.333	0.01	0.333	0.01	0.333	0.01
0.357	0.00	0.357	0.01	0.357	0.01	0.357	0.01	0.357	0.01	0.357	0.01
0.382	0.00	0.382	0.01	0.382	0.01	0.382	0.01	0.382	0.01	0.382	0.01
0.407	0.00	0.407	0.01	0.407	0.01	0.407	0.01	0.407	0.01	0.407	0.01
0.433	0.00	0.433	0.01	0.433	0.01	0.433	0.01	0.433	0.01	0.433	0.01
0.460	0.00	0.460	0.01	0.460	0.01	0.460	0.01	0.460	0.01	0.460	0.01
0.488	0.00	0.488	0.01	0.488	0.01	0.488	0.01	0.488	0.01	0.488	0.01
0.518	0.00	0.518	0.01	0.518	0.01	0.518	0.01	0.518	0.01	0.518	0.01

Operator notes:

HNIW+TNT Karışımı Parçacık Boyut Dağılımı



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
CC HNIW HMX MIX - Average

Sample Source & type:
LOT NO

Sample bulk lot ref:

SOP Name:

Measured by:
102 laboratuvar

Result Source:
Averaged

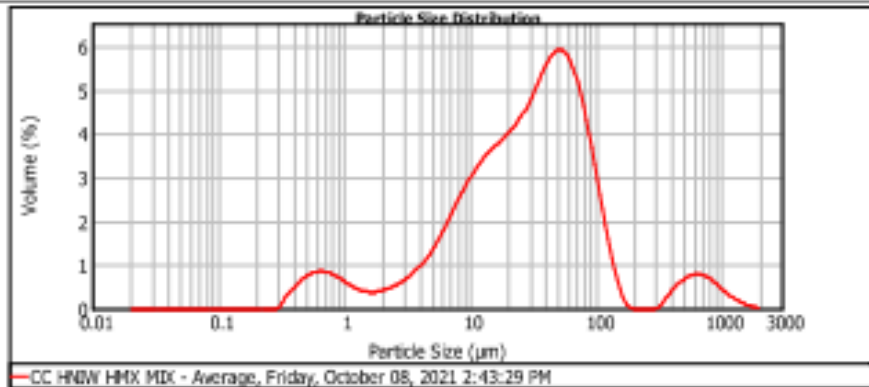
Measured:
Friday, October 08, 2021 2:43:29 PM

Analysed:
Friday, October 08, 2021 2:43:30 PM

Particle Name: Default	Accessory Name: Hydro 2000G (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 1.520	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 36.59 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.761 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0547 %Vol	Span : 3.127	Uniformity: 1.93	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.924 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 6.495 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 72.610 um	

d(0.1): 4.044 um d(0.5): 30.914 um d(0.9): 100.719 um



Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)
0.100	0.00	0.419	0.00	3.128	0.00	11.496	2.38	37.880	1.91	107.200	0.01
0.111	0.00	0.459	0.01	3.482	0.00	12.501	2.90	108.296	1.45	109.000	0.03
0.122	0.00	0.499	0.00	3.891	0.00	13.624	2.90	119.025	1.45	119.205	0.03
0.135	0.00	0.550	0.00	4.259	0.00	15.106	2.75	132.506	1.02	144.000	0.01
0.149	0.00	0.609	0.00	4.686	0.00	16.224	2.80	146.029	0.94	160.000	0.01
0.164	0.00	0.678	0.00	5.190	0.00	18.000	3.00	160.396	0.23	168.128	0.01
0.180	0.00	0.757	0.00	5.743	1.00	20.134	3.00	175.070	0.11	189.000	0.04
0.197	0.00	0.846	0.00	6.355	1.17	22.547	3.00	196.045	0.00	192.000	0.26
0.215	0.00	0.945	0.00	7.033	1.30	25.335	3.50	220.000	0.00	1200.507	0.19
0.234	0.00	1.054	0.00	7.782	1.67	28.458	3.07	263.807	0.00	1087.044	0.09
0.254	0.00	1.174	0.00	8.612	1.94	31.916	3.00	260.307	0.00	1006.796	0.06
0.275	0.00	1.304	0.00	9.530	1.90	35.226	3.00	296.107	0.01	1987.000	0.03
0.297	0.00	1.445	0.00	10.545	2.13	38.900	3.77	325.077	0.10	1946.025	0.01
0.320	0.00	1.597	0.00	11.668	2.20	42.926	3.00	365.032	0.23	2048.000	0.00
0.344	0.00	1.761	0.00	12.913	2.36	47.221	3.20	403.094	0.20	2298.218	0.00
0.369	0.00	1.937	0.00	14.288	2.43	51.917	3.00	440.992	0.47	2500.000	0.00
0.395	0.00	2.135	0.00	15.811	2.51	56.934	2.80	496.045	0.47		
0.422	0.00	2.354	0.00	17.496	2.51	62.396	2.38	547.000	0.47		

Operator notes:

CC-236 Parçacık Boyut Dağılımı



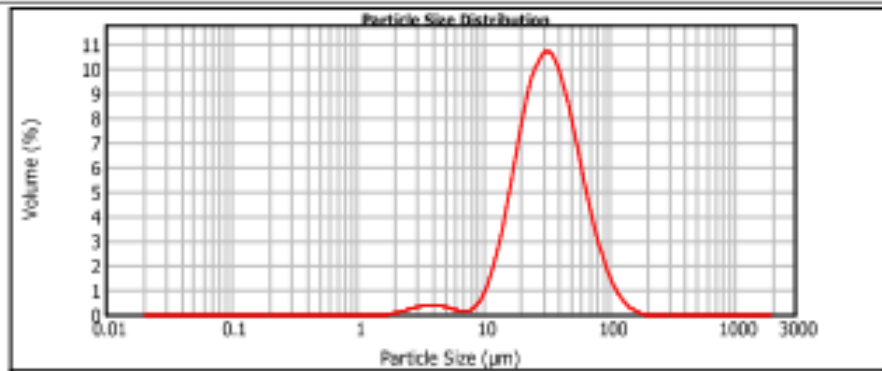
MASTERSIZER 2000

Result Analysis Report

Sample Name: CC 236 - Average
SOP Name:
Measured: Friday, October 08, 2021 10:32:15 AM
Sample Source & type: LOT NO
Measured by: 102 laboratuvar
Analysed: Friday, October 08, 2021 10:32:17 AM
Sample bulk lot ref:
Result Source: Averaged

Particle Name: Default	Accessory Name: Hydro 2000G (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 1.520	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 12.02 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.436 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0435 %Vol	Span : 1.607	Uniformity: 0.511	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.24 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 25.011 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 38.029 um	

d(0.1): 15.707 um **d(0.5):** 32.454 um **d(0.9):** 67.849 um



CC 236 - Average, Friday, October 08, 2021 10:32:15 AM

Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)	Size (um)	Volume (%)
0.100	0.00	0.100	0.00	3.125	0.25	11.000	4.30	31.000	0.80	91.000	0.00
0.111	0.00	0.119	0.00	3.402	0.27	10.001	5.11	100.000	0.00	100.000	0.00
0.122	0.00	0.129	0.00	3.691	0.27	21.424	5.94	110.000	0.00	110.000	0.00
0.135	0.00	0.138	0.00	4.029	0.25	22.708	6.44	120.000	0.00	120.000	0.00
0.150	0.00	0.153	0.00	4.406	0.22	25.254	6.80	140.000	0.00	140.000	0.00
0.166	0.00	0.168	0.00	4.790	0.17	28.000	7.00	160.000	0.00	160.000	0.00
0.184	0.00	0.187	0.00	5.143	0.13	32.124	7.00	170.000	0.00	170.000	0.00
0.203	0.00	0.206	0.00	5.560	0.09	35.947	6.52	190.000	0.00	190.000	0.00
0.225	0.00	0.227	0.00	6.000	0.06	40.000	6.40	200.000	0.00	200.000	0.00
0.249	0.00	0.251	0.00	6.462	0.04	45.000	5.90	220.000	0.00	220.000	0.00
0.276	0.00	0.278	0.00	6.950	0.03	50.000	5.17	240.000	0.00	240.000	0.00
0.306	0.00	0.308	0.00	7.464	0.02	55.000	4.45	260.000	0.00	260.000	0.00
0.337	0.00	0.339	0.00	8.000	0.01	60.000	3.73	280.000	0.00	280.000	0.00
0.371	0.00	0.373	0.00	8.560	0.01	65.000	3.00	300.000	0.00	300.000	0.00
0.407	0.00	0.409	0.00	9.143	0.01	70.000	2.40	320.000	0.00	320.000	0.00
0.445	0.00	0.447	0.00	9.750	0.00	75.000	1.84	340.000	0.00	340.000	0.00
0.485	0.00	0.487	0.00	10.380	0.00	80.000	1.37	360.000	0.00	360.000	0.00
0.529	0.00	0.531	0.00	11.030	0.00	85.000	0.90	380.000	0.00	380.000	0.00

Operator notes:

CC-237 Parçacık Boyut Dağılımı



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
CC 237 - Average

SOP Name:

Measured:

Friday, October 08, 2021 10:07:38 AM

Sample Source & type:
LOT NO

Measured by:
102 laboratuvar

Analysed:

Friday, October 08, 2021 10:07:40 AM

Sample bulk lot ref:

Result Source:
Averaged

Particle Name:
Default

Accessory Name:
Hydro 2000G (A)

Analysis model:
General purpose

Sensitivity:
Normal

Particle RI:
1.520

Absorption:
0.1

Size range:

0.020 to 2000.000 μ m

Obscuration:
5.54 %

Dispersant Name:
Water

Dispersant RI:
1.330

Weighted Residual:
1.308 %

Result Emulation:
Off

Concentration:
0.0045 %Vol

Span :
1.700

Uniformity:
0.558

Result units:
Volume

Specific Surface Area:
1.24 m²/g

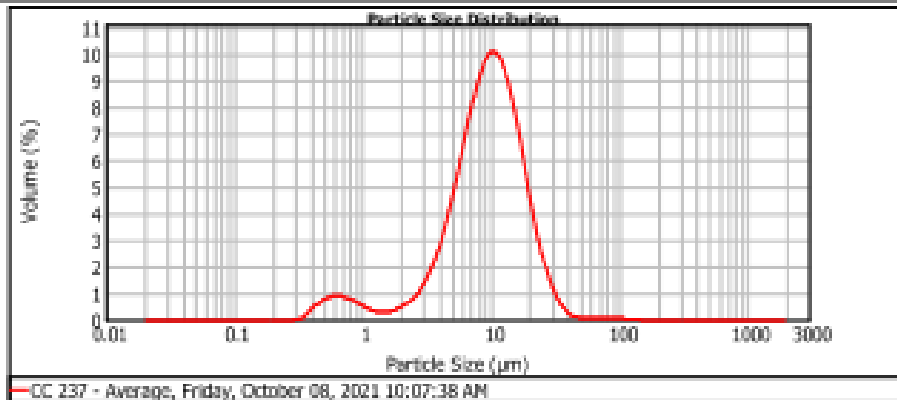
Surface Weighted Mean D[3,2]:
4.833 μ m

Vol. Weighted Mean D[4,3]:
10.926 μ m

d(0.1): 3.370 μ m

d(0.5): 9.479 μ m

d(0.9): 19.486 μ m



Size (μ m)	Volume (%)	Size (μ m)	Volume (%)	Size (μ m)	Volume (%)	Size (μ m)	Volume (%)	Size (μ m)	Volume (%)	Size (μ m)	Volume (%)
0.090	0.00	0.090	0.00	3.128	1.11	11.000	3.00	37.000	0.00	507.000	0.00
0.111	0.00	0.111	0.00	3.407	1.51	15.901	3.00	100.000	0.00	600.000	0.00
0.132	0.00	0.132	0.00	3.691	1.90	21.424	2.29	110.000	0.01	670.000	0.00
0.155	0.00	0.155	0.00	4.000	2.40	25.708	1.65	130.000	0.01	740.000	0.00
0.180	0.00	0.180	0.00	4.333	3.00	28.254	1.10	140.000	0.00	800.000	0.00
0.196	0.00	0.196	0.00	4.690	3.69	29.000	0.72	160.000	0.00	900.000	0.00
0.194	0.00	1.027	0.00	5.100	4.50	30.104	0.45	170.000	0.00	1000.000	0.00
0.203	0.00	1.100	0.00	5.560	4.50	30.547	0.25	190.000	0.00	1100.000	0.00
0.225	0.00	1.207	0.01	6.080	4.90	30.000	0.12	200.000	0.00	1200.000	0.00
0.249	0.00	1.351	0.00	6.660	5.99	40.000	0.11	210.000	0.00	1300.000	0.00
0.276	0.00	1.540	0.00	7.300	6.11	40.100	0.08	250.000	0.00	1500.000	0.00
0.295	0.00	1.704	0.01	7.990	6.60	50.000	0.05	290.000	0.00	1600.000	0.00
0.317	0.00	1.895	0.01	8.740	6.60	50.000	0.05	330.000	0.00	1800.000	0.00
0.341	0.01	2.098	0.00	9.560	6.60	60.000	0.05	360.000	0.00	2000.000	0.00
0.410	0.00	2.328	0.00	10.000	6.60	70.000	0.07	400.000	0.00	2200.000	0.00
0.487	0.00	2.595	0.00	11.000	5.54	80.000	0.05	440.000	0.00	2400.000	0.00
0.585	0.00	2.927	0.00	12.000	4.50	90.000	0.05	480.000	0.00	2600.000	0.00
0.699	0.00	3.330	0.00	13.000	4.50	10.000	0.05	540.000	0.00		

Operator notes:

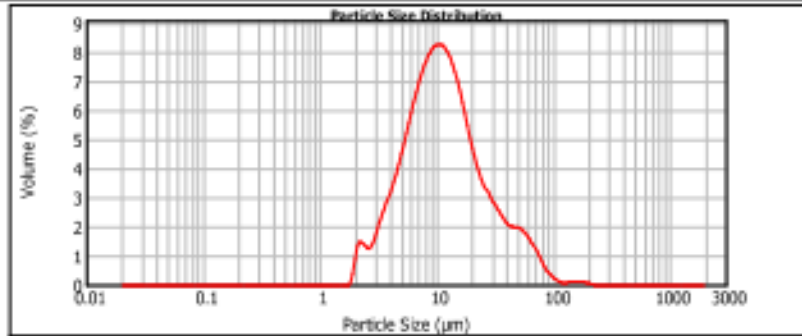
CC-248 Parçacık Boyut Dağılımı



Result Analysis Report

Sample Name: CC-248 - Average	SOP Name:	Measured: Tuesday, November 02, 2021 4:35:22 PM	
Sample Source & type: LOT NO	Measured by: 102 laboratuvar	Analysed: Tuesday, November 02, 2021 4:35:23 PM	
Sample bulk lot ref: 81786	Result Source: Averaged		
Particle Name: Default	Accessory Name: Hydro 2000G (A)	Analysis model: Single narrow mode (spherical)	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 1.520	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 2000.000 μm	Obscuration: 23.58 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 4.853 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0305 %Vol	Span : 2.934	Uniformity: 0.913	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.695 m^2/g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 8.632 μm	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 16.697 μm	

d(0.1): 4.273 μ m d(0.5): 10.986 μ m d(0.9): 36.501 μ m



CC-248 - Average, Tuesday, November 02, 2021 4:35:22 PM			
Size (μm)	Volume (%)	Size (μm)	Volume (%)
1.000	0.000	3.344	0.44
1.091	0.000	3.484	0.41
1.185	0.000	3.631	0.41
1.282	0.000	3.784	0.41
1.382	0.000	3.944	0.44
1.484	0.000	4.111	0.51
1.588	0.000	4.284	0.61
1.694	0.000	4.464	0.71
1.802	0.000	4.651	0.81
1.911	0.000	4.844	0.91
2.022	0.000	5.044	1.01
2.134	0.000	5.251	1.11
2.248	0.000	5.464	1.21
2.364	0.000	5.684	1.31
2.481	0.000	5.911	1.41
2.600	0.000	6.144	1.51
2.721	0.000	6.384	1.61
2.844	0.000	6.631	1.71
2.968	0.000	6.884	1.81
3.094	0.000	7.144	1.91
3.221	0.000	7.411	2.01
3.349	0.000	7.684	2.11
3.478	0.000	7.964	2.21
3.608	0.000	8.251	2.31
3.739	0.000	8.544	2.41
3.871	0.000	8.844	2.51
4.004	0.000	9.151	2.61
4.138	0.000	9.464	2.71
4.273	0.000	9.784	2.81
4.409	0.000	10.111	2.91
4.546	0.000	10.444	3.01
4.684	0.000	10.784	3.11
4.822	0.000	11.131	3.21
4.961	0.000	11.484	3.31
5.101	0.000	11.844	3.41
5.241	0.000	12.211	3.51
5.381	0.000	12.584	3.61
5.522	0.000	12.964	3.71
5.664	0.000	13.351	3.81
5.806	0.000	13.744	3.91
5.949	0.000	14.144	4.01
6.092	0.000	14.551	4.11
6.236	0.000	14.964	4.21
6.381	0.000	15.384	4.31
6.526	0.000	15.811	4.41
6.671	0.000	16.244	4.51
6.817	0.000	16.684	4.61
6.964	0.000	17.131	4.71
7.111	0.000	17.584	4.81
7.259	0.000	18.044	4.91
7.407	0.000	18.511	5.01
7.556	0.000	18.984	5.11
7.705	0.000	19.464	5.21
7.854	0.000	19.951	5.31
8.004	0.000	20.444	5.41
8.154	0.000	20.944	5.51
8.304	0.000	21.451	5.61
8.454	0.000	21.964	5.71
8.604	0.000	22.484	5.81
8.754	0.000	23.011	5.91
8.904	0.000	23.544	6.01
9.054	0.000	24.084	6.11
9.204	0.000	24.631	6.21
9.354	0.000	25.184	6.31
9.504	0.000	25.744	6.41
9.654	0.000	26.311	6.51
9.804	0.000	26.884	6.61
9.954	0.000	27.464	6.71
10.104	0.000	28.051	6.81
10.254	0.000	28.644	6.91
10.404	0.000	29.244	7.01
10.554	0.000	29.851	7.11
10.704	0.000	30.464	7.21
10.854	0.000	31.084	7.31
11.004	0.000	31.711	7.41
11.154	0.000	32.344	7.51
11.304	0.000	32.984	7.61
11.454	0.000	33.631	7.71
11.604	0.000	34.284	7.81
11.754	0.000	34.944	7.91
11.904	0.000	35.611	8.01
12.054	0.000	36.284	8.11
12.204	0.000	36.964	8.21
12.354	0.000	37.651	8.31
12.504	0.000	38.344	8.41
12.654	0.000	39.044	8.51
12.804	0.000	39.751	8.61
12.954	0.000	40.464	8.71
13.104	0.000	41.184	8.81
13.254	0.000	41.911	8.91
13.404	0.000	42.644	9.01
13.554	0.000	43.384	9.11
13.704	0.000	44.131	9.21
13.854	0.000	44.884	9.31
14.004	0.000	45.644	9.41
14.154	0.000	46.411	9.51
14.304	0.000	47.184	9.61
14.454	0.000	47.964	9.71
14.604	0.000	48.751	9.81
14.754	0.000	49.544	9.91
14.904	0.000	50.344	10.01

Operator notes:

CC-252 Parçacık Boyut Dağılımı



MASTERSIZER

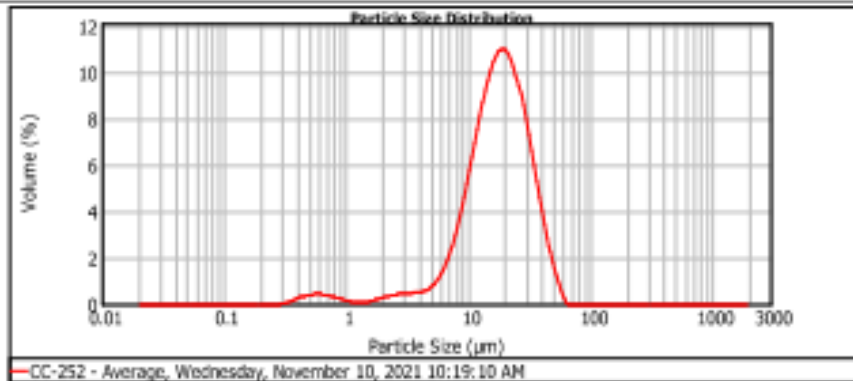


Result Analysis Report

Sample Name: CC-252 - Average
SOP Name:
Measured: Wednesday, November 10, 2021 10:19:10 AM
Sample Source & type: LDT NO
Measured by: 102 laboratuvar
Analysed: Wednesday, November 10, 2021 10:19:11 AM
Sample bulk lot ref: 62110
Result Source: Averaged

Particle Name: Default	Accessory Name: Hydro 2000G (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 1.520	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 2000.000 μm	Obscuration: 12.67 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.805 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0199 %Vol	Span : 1.494	Uniformity: 0.467	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.677 m^2/g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 8.867 μm	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 19.620 μm	

d[0.1]: 7.633 μm **d[0.5]:** 17.921 μm **d[0.9]:** 34.405 μm



Size (μm)	Volume (%)	Size (μm)	Volume (%)	Size (μm)	Volume (%)	Size (μm)	Volume (%)	Size (μm)	Volume (%)
0.100	0.00	0.600	0.26	3.150	0.31	11.000	7.26	31.500	0.00
0.111	0.00	0.671	0.25	3.462	0.32	12.247	7.26	35.481	0.00
0.125	0.00	0.750	0.25	3.812	0.35	13.589	7.00	39.810	0.00
0.141	0.00	0.838	0.21	4.200	0.30	15.024	6.30	44.687	0.00
0.160	0.00	0.938	0.17	4.626	0.26	16.661	5.67	50.125	0.00
0.180	0.00	1.052	0.13	5.099	0.20	18.500	4.99	56.250	0.00
0.200	0.00	1.181	0.09	5.618	0.15	20.551	4.10	63.125	0.00
0.224	0.00	1.325	0.06	6.192	0.12	22.824	3.22	70.762	0.00
0.250	0.00	1.484	0.04	6.831	0.09	25.329	2.38	79.200	0.00
0.277	0.00	1.658	0.03	7.545	0.07	28.066	1.61	88.400	0.00
0.306	0.00	1.848	0.02	8.344	0.05	31.034	0.99	98.375	0.00
0.337	0.00	2.064	0.01	9.238	0.04	34.341	0.60	109.000	0.00
0.370	0.00	2.317	0.01	10.237	0.03	38.086	0.35	120.300	0.00
0.405	0.00	2.608	0.00	11.351	0.02	42.269	0.20	132.300	0.00
0.442	0.00	2.938	0.00	12.590	0.01	46.989	0.12	145.000	0.00
0.481	0.00	3.308	0.00	13.964	0.01	52.254	0.07	158.400	0.00
0.522	0.00	3.728	0.00	15.483	0.00	58.064	0.04	172.500	0.00
0.565	0.00	4.198	0.00	17.157	0.00	64.429	0.02	187.300	0.00
0.610	0.00	4.718	0.00	18.996	0.00	71.349	0.01	196.000	0.00
0.657	0.00	5.288	0.00	20.999	0.00	78.924	0.00	204.800	0.00
0.706	0.00	5.908	0.00	23.176	0.00	87.154	0.00	214.000	0.00
0.757	0.00	6.578	0.00	25.536	0.00	96.039	0.00	223.600	0.00
0.810	0.00	7.298	0.00	28.089	0.00	105.579	0.00	233.600	0.00
0.865	0.00	8.068	0.00	30.844	0.00	115.884	0.00	244.000	0.00
0.922	0.00	8.888	0.00	33.801	0.00	126.954	0.00	254.800	0.00
0.981	0.00	9.758	0.00	36.969	0.00	138.789	0.00	266.000	0.00
1.042	0.00	10.678	0.00	40.349	0.00	151.389	0.00	277.600	0.00
1.105	0.00	11.648	0.00	43.941	0.00	164.754	0.00	289.600	0.00
1.170	0.00	12.668	0.00	47.745	0.00	178.884	0.00	302.000	0.00
1.237	0.00	13.738	0.00	51.761	0.00	193.789	0.00	314.800	0.00
1.306	0.00	14.858	0.00	55.989	0.00	209.469	0.00	328.000	0.00
1.377	0.00	16.028	0.00	60.429	0.00	225.929	0.00	341.600	0.00
1.450	0.00	17.248	0.00	65.079	0.00	243.169	0.00	355.600	0.00
1.525	0.00	18.518	0.00	69.939	0.00	261.189	0.00	370.000	0.00
1.602	0.00	19.838	0.00	75.009	0.00	279.989	0.00	384.800	0.00
1.681	0.00	21.208	0.00	80.289	0.00	300.569	0.00	400.000	0.00
1.762	0.00	22.628	0.00	85.779	0.00	321.929	0.00	415.600	0.00
1.845	0.00	24.098	0.00	91.479	0.00	344.069	0.00	431.600	0.00
1.930	0.00	25.618	0.00	97.389	0.00	366.989	0.00	448.000	0.00
2.017	0.00	27.188	0.00	103.509	0.00	390.689	0.00	464.800	0.00
2.106	0.00	28.808	0.00	109.839	0.00	415.169	0.00	482.000	0.00
2.197	0.00	30.468	0.00	116.379	0.00	440.429	0.00	500.000	0.00
2.290	0.00	32.168	0.00	123.129	0.00	466.469	0.00	518.400	0.00
2.385	0.00	33.908	0.00	130.089	0.00	493.289	0.00	537.200	0.00
2.482	0.00	35.688	0.00	137.259	0.00	520.889	0.00	556.400	0.00
2.581	0.00	37.508	0.00	144.629	0.00	549.269	0.00	576.000	0.00
2.682	0.00	39.368	0.00	152.229	0.00	578.429	0.00	596.000	0.00
2.785	0.00	41.268	0.00	160.029	0.00	608.369	0.00	616.400	0.00
2.890	0.00	43.208	0.00	168.039	0.00	639.089	0.00	637.200	0.00
2.997	0.00	45.188	0.00	176.259	0.00	670.589	0.00	658.400	0.00
3.106	0.00	47.208	0.00	184.689	0.00	702.869	0.00	680.000	0.00
3.217	0.00	49.268	0.00	193.329	0.00	735.929	0.00	702.000	0.00
3.330	0.00	51.368	0.00	202.179	0.00	769.769	0.00	724.400	0.00
3.445	0.00	53.508	0.00	211.229	0.00	804.389	0.00	747.200	0.00
3.562	0.00	55.688	0.00	220.479	0.00	839.789	0.00	770.400	0.00
3.681	0.00	57.908	0.00	230.029	0.00	875.969	0.00	794.000	0.00
3.802	0.00	60.168	0.00	239.879	0.00	912.929	0.00	818.000	0.00
3.925	0.00	62.468	0.00	249.929	0.00	950.669	0.00	842.400	0.00
4.050	0.00	64.808	0.00	260.179	0.00	989.189	0.00	867.200	0.00
4.177	0.00	67.188	0.00	270.629	0.00	1028.489	0.00	892.400	0.00
4.306	0.00	69.608	0.00	281.279	0.00	1068.569	0.00	918.000	0.00
4.437	0.00	72.068	0.00	292.129	0.00	1109.429	0.00	944.000	0.00
4.570	0.00	74.568	0.00	303.179	0.00	1151.069	0.00	970.400	0.00
4.705	0.00	77.108	0.00	314.429	0.00	1193.489	0.00	997.200	0.00
4.842	0.00	79.688	0.00	325.879	0.00	1236.689	0.00	1024.400	0.00
4.981	0.00	82.308	0.00	337.529	0.00	1280.669	0.00	1052.000	0.00
5.122	0.00	84.968	0.00	349.379	0.00	1325.429	0.00	1080.000	0.00
5.265	0.00	87.668	0.00	361.429	0.00	1370.969	0.00	1108.400	0.00
5.410	0.00	90.408	0.00	373.679	0.00	1417.289	0.00	1137.200	0.00
5.557	0.00	93.188	0.00	386.129	0.00	1464.389	0.00	1166.400	0.00
5.706	0.00	96.008	0.00	398.779	0.00	1512.269	0.00	1196.000	0.00
5.857	0.00	98.868	0.00	411.629	0.00	1560.929	0.00	1226.000	0.00
6.010	0.00	101.768	0.00	424.679	0.00	1610.369	0.00	1256.400	0.00
6.165	0.00	104.708	0.00	437.929	0.00	1660.589	0.00	1287.200	0.00
6.322	0.00	107.688	0.00	451.379	0.00	1711.589	0.00	1318.400	0.00
6.481	0.00	110.708	0.00	465.029	0.00	1763.369	0.00	1350.000	0.00
6.642	0.00	113.768	0.00	478.879	0.00	1815.929	0.00	1382.000	0.00
6.805	0.00	116.868	0.00	492.929	0.00	1869.269	0.00	1414.400	0.00
6.970	0.00	119.908	0.00	507.179	0.00	1923.389	0.00	1447.200	0.00
7.137	0.00	122.988	0.00	521.629	0.00	1978.289	0.00	1480.400	0.00
7.306	0.00	126.108	0.00	536.279	0.00	2033.969	0.00	1514.000	0.00
7.477	0.00	129.268	0.00	551.129	0.00	2090.429	0.00	1548.000	0.00
7.650	0.00	132.468	0.00	566.179	0.00	2147.669	0.00	1582.400	0.00
7.825	0.00	135.708	0.00	581.429	0.00	2205.689	0.00	1617.200	0.00
8.002	0.00	138.988	0.00	596.879	0.00	2264.489	0.00	1652.400	0.00
8.181	0.00	142.308	0.00	612.529	0.00	2323.969	0.00	1688.000	0.00
8.362	0.00	145.668	0.00	628.379	0.00	2384.129	0.00	1724.000	0.00
8.545	0.00	149.068	0.00	644.429	0.00	2444.969	0.00	1760.000	0.00
8.730	0.00	152.508	0.00	660.679	0.00	2506.489	0.00	1796.000	0.00
8.917	0.00	155.988	0.00	677.129	0.00	2568.689	0.00	1832.000	0.00
9.106	0.00	159.508	0.00	693.779	0.00	2631.469	0.00	1868.000	0.00
9.297	0.00	163.068	0.00	710.629	0.00	2694.829	0.00	1904.000	0.00
9.490	0.00	166.668	0.00	727.679	0.00	2758.769	0.00	1940.000	0.00
9.685	0.00	170.308	0.00	744.929	0.00	2823.289	0.00	1976.000	0.00
9.882	0.00	173.988	0.00	762.379	0.00	2888.389	0.00	2012.000	0.00
10.081	0.00	177.708	0.00	780.029	0.00	2954.069	0.00	2048.000	0.00
10.282	0.00	181.468	0.00	797.879	0.00	3020.329	0.00	2084.000	0.00
10.485	0.00	185.268	0.00	815.929	0.00	3087.169	0.00	2120.000	0.00
10.690	0.00	189.108	0.00	834.179	0.00	3154.589	0.00	2156.000	0.00
10.897	0.00	192.988	0.00	852.629	0.00	3222.589	0.00	2192.000	0.00
11.106	0.00	196.908	0.00	871.279	0.00	3291.169	0.00	2228.000	0.00
11.317	0.00	200.868	0.00	890.129	0.00	3360.329	0.00	2264.000	0.00
11.530	0.00	204.868	0.00	909.179	0.00	3430.069	0.00	2300.000	0.00
11.745	0.00	208.908	0.00	928.429	0.00	3500.389	0.00	2336.000	0.00
11.962	0.00	212.988	0.00	947.879	0.00	3571.289	0.00	2372.000	0.00
12.181	0.00	217.108	0.00	967.529	0.00	3642.769	0.00	2408.000	0.00
12.402	0.00	221.268	0.00	987.379	0.00	3714.829	0.00	2444.000	0.00
12.625	0.00	225.468	0.00	1007.429	0.00	3787.469	0.00	2480.000	0.00
12.850	0.00	229.708	0.00	1027.679	0.00	3860.689	0.00	2516.000	0.00
13.077	0.00	233.988	0.00	1048.129	0.00	3934.489	0.00	2552.000	0.00
13.306	0.00	238.308	0.00	1068.779	0.00	4008.869	0.00	2588.000	0.00
13.537	0.00	242.668	0.00	1089.629	0.00	4083.829	0.00	2624.000	0.00
13.770	0.00	247.068	0.00	1110.679	0.00	4159.369	0.00	2660.000	0.00
14.005	0.00	251.508	0.00	1131.929	0.00	4235.489	0.00	2696.000	0.00
14.242	0.00	255.988	0.00	1153.379	0.00	4312.189	0.00	2732.000	0.00

CC-253 Parçacık Boyut Dağılımı



MASTERSIZER



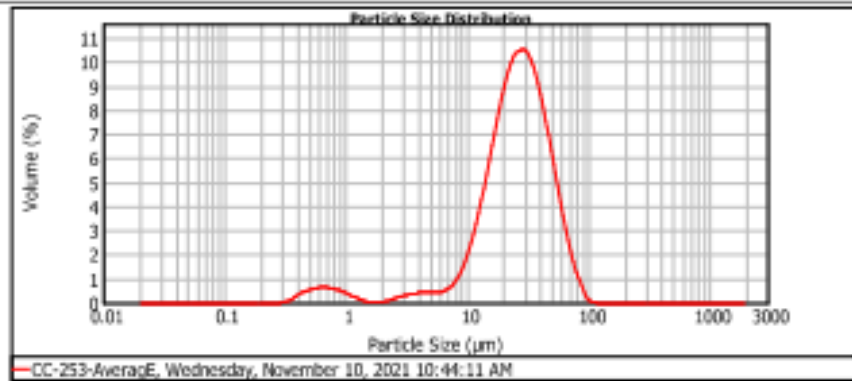
Result Analysis Report

Sample Name: CC-253-Average
SOP Name:
Measured: Wednesday, November 10, 2021 10:44:11 AM
Sample Source & type: LOT NO
Measured by: 102 laboratuvar
Analysed: Wednesday, November 10, 2021 10:44:12 AM
Sample bulk lot ref: 82110
Result Source: Averaged

Particle Name: Default
Accessory Name: Hydro 2000G (A)
Analysis model: General purpose
Sensitivity: Normal
Particle RI: 1.520
Absorption: 0.1
Size range: 0.020 to 2000.000 μ m
Obscuration: 10.75 %
Dispersant Name: Water
Dispersant RI: 1.330
Weighted Residual: 0.701 %
Result Emulation: Off

Concentration: 0.0187 %Vol
Span : 1.587
Uniformity: 0.495
Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.671 m^2/g
Surface Weighted Mean D[3,2]: 8.944 μ m
Vol. Weighted Mean D[4,3]: 28.984 μ m

d(0.1): 10.377 μ m **d(0.5):** 26.226 μ m **d(0.9):** 52.032 μ m



Size (μ m)	Volume (%)	Size (μ m)	Volume (%)	Size (μ m)	Volume (%)	Size (μ m)	Volume (%)	Size (μ m)	Volume (%)	Size (μ m)	Volume (%)
0.100	0.00	0.400	0.02	1.600	0.25	6.400	0.85	25.600	3.05	102.400	0.00
0.111	0.00	0.444	0.02	1.778	0.26	7.111	0.87	28.444	3.11	113.778	0.00
0.125	0.00	0.500	0.03	2.000	0.28	8.000	0.90	32.000	3.20	128.000	0.00
0.143	0.00	0.560	0.03	2.240	0.30	8.960	0.93	35.840	3.28	143.360	0.00
0.167	0.00	0.640	0.04	2.560	0.32	10.240	0.96	40.960	3.38	163.840	0.00
0.200	0.00	0.800	0.05	3.200	0.36	12.800	1.00	51.200	3.50	204.800	0.00
0.250	0.00	1.000	0.06	4.000	0.40	16.000	1.05	64.000	3.63	256.000	0.00
0.315	0.00	1.280	0.08	5.120	0.45	20.480	1.10	81.920	3.78	327.680	0.00
0.400	0.00	1.600	0.10	6.400	0.50	25.600	1.15	102.400	3.95	409.600	0.00
0.500	0.00	2.000	0.13	8.000	0.56	32.000	1.20	128.000	4.13	512.000	0.00
0.630	0.00	2.560	0.16	10.240	0.63	40.960	1.25	163.840	4.33	640.000	0.00
0.800	0.00	3.200	0.20	12.800	0.70	51.200	1.30	204.800	4.54	819.200	0.00
1.000	0.00	4.000	0.25	16.000	0.78	64.000	1.35	256.000	4.77	1024.000	0.00
1.250	0.00	5.120	0.31	20.480	0.85	81.920	1.40	327.680	5.00	1280.000	0.00
1.585	0.00	6.400	0.38	25.600	0.93	102.400	1.45	409.600	5.25	1638.400	0.00
2.000	0.00	8.000	0.48	32.000	1.00	128.000	1.50	512.000	5.50	2048.000	0.00
2.512	0.00	10.240	0.60	40.960	1.08	163.840	1.55	640.000	5.75	2560.000	0.00
3.150	0.00	12.800	0.75	51.200	1.15	204.800	1.60	819.200	6.00	3276.800	0.00
4.000	0.00	16.000	0.95	64.000	1.25	256.000	1.65	1024.000	6.25	4096.000	0.00
5.000	0.00	20.480	1.20	81.920	1.35	327.680	1.70	1280.000	6.50	5120.000	0.00
6.309	0.00	25.600	1.50	102.400	1.45	409.600	1.75	1638.400	6.75	6400.000	0.00
8.000	0.00	32.000	1.80	128.000	1.55	512.000	1.80	2048.000	7.00	8192.000	0.00
10.000	0.00	40.960	2.20	163.840	1.65	640.000	1.85	2560.000	7.25	10240.000	0.00
12.589	0.00	51.200	2.60	204.800	1.75	819.200	1.90	3276.800	7.50	12800.000	0.00
15.849	0.00	64.000	3.10	256.000	1.85	1024.000	1.95	4096.000	7.75	16384.000	0.00
20.000	0.00	81.920	3.70	327.680	1.95	1280.000	2.00	5120.000	8.00	20480.000	0.00
25.119	0.00	102.400	4.40	409.600	2.05	1638.400	2.05	6400.000	8.25	25600.000	0.00
31.500	0.00	128.000	5.20	512.000	2.15	2048.000	2.10	8192.000	8.50	32768.000	0.00
40.000	0.00	163.840	6.20	640.000	2.25	2560.000	2.15	10240.000	8.75	40960.000	0.00
50.000	0.00	204.800	7.40	819.200	2.35	3276.800	2.20	12800.000	9.00	51200.000	0.00
63.096	0.00	256.000	8.70	1024.000	2.45	4096.000	2.25	16384.000	9.25	64000.000	0.00
80.000	0.00	327.680	10.20	1280.000	2.55	5120.000	2.30	20480.000	9.50	81920.000	0.00
100.000	0.00	409.600	12.00	1638.400	2.65	6400.000	2.35	25600.000	9.75	102400.000	0.00
125.893	0.00	512.000	14.00	2048.000	2.75	8192.000	2.40	32768.000	10.00	128000.000	0.00
158.486	0.00	640.000	16.20	2560.000	2.85	10240.000	2.45	40960.000	10.25	163840.000	0.00
200.000	0.00	819.200	18.70	3276.800	2.95	12800.000	2.50	51200.000	10.50	204800.000	0.00
251.189	0.00	1024.000	21.50	4096.000	3.05	16384.000	2.55	64000.000	10.75	256000.000	0.00
315.000	0.00	1280.000	25.50	5120.000	3.15	20480.000	2.60	81920.000	11.00	327680.000	0.00
400.000	0.00	1638.400	30.00	6400.000	3.25	25600.000	2.65	102400.000	11.25	409600.000	0.00
500.000	0.00	2048.000	35.00	8192.000	3.35	32768.000	2.70	128000.000	11.50	512000.000	0.00
630.957	0.00	2560.000	40.00	10240.000	3.45	40960.000	2.75	163840.000	11.75	640000.000	0.00
800.000	0.00	3276.800	46.00	12800.000	3.55	51200.000	2.80	204800.000	12.00	819200.000	0.00
1000.000	0.00	4096.000	52.00	16384.000	3.65	64000.000	2.85	256000.000	12.25	1024000.000	0.00
1258.925	0.00	5120.000	59.00	20480.000	3.75	81920.000	2.90	327680.000	12.50	1280000.000	0.00
1584.868	0.00	6400.000	67.00	25600.000	3.85	102400.000	2.95	409600.000	12.75	1638400.000	0.00
2000.000	0.00	8192.000	76.00	32768.000	3.95	128000.000	3.00	512000.000	13.00	2048000.000	0.00

Operator notes: