

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÖTETİK SABİT NOKTA YAPIMI VE
KARAKTERİZASYONU**

Ahmet DİRİL

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÖTETİK SABİT NOKTA YAPIMI VE
KARAKTERİZASYONU**

Ahmet DİRİL

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Sait Eren SAN

GEBZE
2010

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: ÖTETİK SABİT NOKTA YAPIMI VE KARAKTERİZASYONU

TEZİN YAZARI: AHMET DİRİL

Medeniyetin başlangıcından itibaren ölçüm de var olmuştur. Ölçümbilim (metroloji) bir ülkenin ekonomik ve toplumsal gelişimi açısından önemlidir, ekonomiyi, sağlığı, güvenliği ve toplumsal refahı doğrudan etkileyen ölçümlerin doğruluğunu sağlar. Yapılan ölçüm ne kadar doğruysa, bunun sonucunda verilen karar da o kadar doğru olur; para, zaman, işgücü ve hatta yaşam kaybı o kadar az olur.

Sıcaklık ölçümbilimi doğru ve hassas sıcaklık ölçümlerini sağlamak için saf metallerin ergime/donma faz geçişlerini referans alır. Özellikle 1100 °C'nin üzerinde referans olarak kullanılabilecek kararlılıkta saf metal olmadığı ve olanların da uygulamalarında sorunlar yaşandığı için saf madde yerine alaşımların kullanımı gündeme gelmiştir. Bakır donma noktası olan 1084 °C'nin üstünde sıcaklık ölçeğinin oluşturulmasında ötetiklerin muhtemel kullanımları üzerine ilk çalışmanın yapılmasını takip eden yedi yıl içinde konu üzerine 50'den fazla makale yayınlanmış ve ötetik hücreler endüstriyel kalibrasyon laboratuvarlarında kullanılmaya başlanmıştır. Bu hızlı gelişme Ulusal Ölçümbilim Enstitülerinden, üniversitelerden ve endüstriden araştırmacıların emeğinin birleşimi ile mümkün olmuştur. Bu çalışmaların bir sonucu olarak yüksek sıcaklıklardaki Uluslararası Sıcaklık Ölçeği'nin (ITS-90) değiştirilmesi ve ötetik noktaların, referans sabit-noktalar olarak ölçeğe eklenmesi mümkün görünmektedir.

Ülkemizde ötetik sabit noktalar üzerine çalışmalar 2005 yılında TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü bünyesinde başlatılmıştır. Bu tez çalışmasında Co-C ötetik hücresi yapım ve dolum yeteneği kazandırılması hedeflenmiş ve imal edilen ötetik hücrelerin detaylı analizi gerçekleştirilerek bu hücrelerin referans sıcaklık sabit noktası olarak kullanılabilirliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bir termodinamik sıcaklık belirleme yöntemi olan çift dalga boyu yöntemini ölçülen bakır ve Co-C sinyal değerlerine uygulayarak bakır ve Co-C için ergime noktası

tayini yapılması amaçlanmış ve ilk deneysel uygulama için nispeten olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler:

Sıcaklık, ötetik, sabit nokta, metal-karbon, termodinamik, ısı çift, radyasyon sıcaklığı, pirometre, termometre, izlenebilirlik

SUMMARY

TITLE OF THESIS: EUTECTIC FIXED POINT CONSTRUCTION AND CHARACTERIZATION

AUTHOR: AHMET DİRİL

Measurement existed since the beginning of civilization. Metrology (science of measurement) is important for a country's economical and social development and provides measurement accuracy which is directly effective on economy, health, safety and social welfare. The more accurate the measurement is performed, the more correct is the decision made relying on this measurement result; money, time, labor force and even lives can be saved in this way.

Temperature metrology relies on melting/freezing phase transitions of pure metals as reference in order to provide accurate and precise measurement of temperature. Since there is a lack of pure metals stable enough to be used as reference above 1100 °C and those existing exhibit application problems, it was proposed to use mixtures instead of pure metals as reference temperature points. Seven years after the first paper was issued on possible use of eutectics for realization of temperature scale above the Copper freezing point (1084 °C), more than 50 scientific articles were published on this field and eutectic cells have now found use in industrial calibration laboratories. This rapid progress was achieved by the collaboration of researchers from NMIs (national metrology institutes), universities and industry. As a result of these research activities the International Temperature Scale (ITS-90) at high temperatures is likely to be modified and eutectic points will be utilized as reference fixed points.

TUBITAK-UME Radiation Thermometry Laboratory started to work on eutectic fixed points in 2005. In the scope of this thesis work, it was aimed to gain the capability of constructing and filling eutectic cells and by performing detailed analysis of the cells produced, it was aimed to investigate the availability of these cells as reference temperature fixed points. Additionally by applying the double wavelength method, which is a thermodynamic temperature determination method, on the measured copper and Co-C signal values, it was aimed to evaluate the melting

temperature of copper and Co-C eutectic thermodynamically and the results of this evaluation turned out to be relatively promising as an actual first time experimental application of this method.

Keywords:

Temperature, eutectic, fixed-point, metal-carbon, thermodynamic, thermocouple, radiation thermometry, pyrometer, thermometer, traceability

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam sırasında maddi-manevi desteğini esirgemeyen TÜBİTAK-ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ Yönetimi'ne ve özellikle büyük katkıları olan Dr. Şakir Baytaroğlu'na, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Sait Eren San'a, Prof. Dr. Engin Başaran'a ve tez jürimdeki diğer hocalarıma, deneysel çalışmalarımda bana büyük yardımı olan laboratuvar arkadaşım Özlem Pehlivan Güven'e ve Sıcaklık Grubu'ndaki diğer çalışma arkadaşlarıma ve bu yorucu süreçteki desteği nedeniyle sevgili eşim Yasemin Diril'e sonsuz teşekkürlerimle...

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	6
2.1 Sıcaklık	6
2.1.1 Tayfsal Işınım	7
2.1.2 Saf Metallerde Ergime-Donma	9
2.2. ITS-90 Radyasyon Sıcaklığı Ölçeği	11
2.2.1 Referans Radyasyon Termometresi	12
2.2.2. Sabit Nokta Siyah Cisim Kaynağı	13
2.2.3 Gümüş Noktası Üzerinde ITS-90 Radyasyon Sıcaklığı Ölçeğinin Oluşturulması	14
2.2.3.1. Genel Prensipler	14
2.2.3.2. Tayfsal Tepki Ölçümleri	15
2.2.3.3. Doğrusallık Ölçümleri	16
2.2.3.4. Kaynak Büyüklüğü Etkisi Ölçümleri	16
2.2.3.5. Ergime/Donma Platolarının Elde Edilmesi	17
2.2.4. Ölçeğin belirsizliği	17
2.3. Termodinamik Sıcaklığın Belirlenmesi	20
2.3.1. Geçiş sıcaklığı ve kavite sıcaklığı	20
2.3.2. Geçiş sıcaklıklarının ölçümü	21
2.3.3. Ölçümlerde belirlenen sıcaklık değerleri	23
2.3.4. Radyometrik referanslar	23
2.4. Ötetik noktalar	26
2.4.1. Faz Geçiş Eğrileri	26
2.4.2. Ötetik Nokta	27

	<u>Sayfa</u>
2.4.3. Ötetik Sıcaklık Sabit Noktaları	29
2.4.4. Ötetik Faz Geçiş Platoları	32
2.4.5. Malzeme saflığı etkileri	34
2.4.6. Isıl çift ölçümleri	35
2.4.7. 20XX Ölçeği'nde Ötetikler	38
2.4.8. Ötetik Noktaların Endüstriyel Uygulamaları	39
3. DENEYSEL KISIM	41
3.1. Ötetik nokta yapımı	41
3.1.1 Ötetik hücre dolum işlemleri	42
3.1.2. Grafit pota dolum düzeneği	47
3.2. Ötetik nokta ölçümleri	54
3.2.1 Ölçümlerde kullanılan cihazlar	54
3.2.2 Halka Elektriksel Direnç Ölçümleri ve Fırın Sıcaklık Dağılımının İyileştirilmesi	56
3.2.2.1 Isıtıcı halkalarının elektriksel direnç ölçümleri	56
3.2.2.2 Fırın eşdağılımı ölçümleri	59
3.2.3. TSP-2'nin ITS-90'a göre kalibrasyonu	61
3.2.4 Detektör kafalarının tayfsal tepkisi	62
3.2.5. Fırın parametrelerine (koşullarına) duyarlılık ve diğer etkiler	65
3.2.5.1. Isıtma/soğutma hızları ve termal geçmiş	65
3.2.5.2. Fırın Parametre Ayarlarının Etkisi	66
3.2.5.3. Malzeme saflığı etkileri	67
3.2.5.4 Ötetik faz geçişi platosunun belirlenmesi	67
3.2.6. Kısa dönem tekrarlanabilirlik ölçümleri	69
3.2.6.1. Aynı Hücre (UME-1) için UME'de ve INM'de Alınan Sonuçların Karşılaştırılması	69
3.2.6.2. UME-1 ve UME-2 Hücrelerinin Karşılaştırılması	70
3.2.7 Ötetik hücre plato ölçümlerinde uzun dönem tekrar üretilebilirlik	75
3.3. Termodinamik Sıcaklık Ölçümü	79
3.3.1 Çift dalgaboyu yöntemi	79
3.3.2 Planckian ve Monokromatik sinyal kullanarak yöntemin doğrulanması	79

	<u>Sayfa</u>
3.3.3 Ölçülen Sinyaller ve Tayfsal Tepkilerle Uygulama	82
4. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI	86
4.1 Kısa Dönem Ölçümleri	86
4.2 Uzun Dönem Ölçümleri	87
4.3 Çift Dalgaboyu Yöntemi	88
5. SONUÇLAR	89
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ag:	Gümüş
Au:	Altın
BB:	Siyah cisim (blackbody)
Co-C:	Kobalt-Karbon
Cu:	Bakır
ITS-90:	Uluslararası Sıcaklık Ölçeği 1990
K:	Kelvin
mK:	miliKelvin
nm:	nanometre, 10^{-9} m
SSE:	Kaynak Büyüklüğü Etkisi (Size-of-Source Effect)
TSP:	Transfer Standardı Pirometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Planck Işınım Kanunu	7
2.2 Tayfsal bant radyasyon termometresindeki ana elemanlar	12
2.3 Siyah cisim kavitesi	13
2.4 ITS-90 gerçekleştirimi için belirsizliğin yüksek sıcaklıklara taşınması [15]	18
2.5 Çeşitli sabit noktalar (saf metal veya ötetik) kullanılarak hesaplanan sıcaklık ölçeği belirsizlikleri [17]	19
2.6 Tamamen çözünebilir bir sistemde farklı alaşımlar için soğuma eğrileri [33]	26
2.7 Sıvı ve katı hallerde tamamen çözünebilir iki metalin denge diyagramı [33]	27
2.8 İki metalin karışımları için soğuma eğrileri [33]	28
2.9 Ötetik tipi denge diyagramı [33]	28
2.10 Co-C Faz Diyagramı [35]	29
2.11 Ötetik oluşturan bir alaşımın temsili faz diyagramı [3]	30
2.12 Pt–C ötetliği için tipik bir çevrim [3]	33
2.13 Sıcaklığın birinci türevi [3]	33
3.1 Ötetik nokta dolum ortamı	42

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.2 BB3500 dik konumda	43
3.3 Glove-box (eldivenli kutu)	44
3.4 Sabit nokta hücre tasarımı	45
3.5 Hücre parçaları	45
3.6 Ötetik nokta dolum düzeneği	47
3.7 Dolum düzeneği	48
3.8 Glove-box (eldivenli kutu), tozlar doldurulurken kullanılır	48
3.9 Dikey konumda BB	49
3.10 BB tepesinden görünüm	49
3.11 Ergime noktasındaki görünüş	49
3.12 İlk dolum aşaması sonrasında hücre	50
3.13 Üçüncü dolum sonrasında hücre	51
3.14 Taşan kısım	51
3.15 Hücresinin son dolum aşaması	52
3.16 Siyah cisim karşısında TSP-2 radyasyon termometresi	55
3.17 Grafit halka direnç ölçüm düzeneği (fotoğraf)	58

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.18 Grafit halka direnç ölçüm düzeneği	58
3.19 Fırın sıcaklık eşdağılımı ölçüm sistemi	60
3.20 Fırın sıcaklık dağılımı [6]	61
3.21 650 nm kafanın Tayfsal Tepkisi [16]	63
3.22 900 nm kafanın Tayfsal Tepkisi [16]	64
3.23 UME-1 Co-C ötetik hücresinin ergime eğrisi (Aralık 2006)	71
3.24 UME 1 Co-C ötetik hücresinin ergime-donma eğrisi (Aralık 2006)	71
3.25 UME-2 Co-C ötetik hücresinin Ergime-Donma eğrisi (Aralık 2006)	72
3.26 Kırık hücre ile son plato	74
3.27 UME2 hücresi, kırılma sonrasında	75
3.28 Tüm Co-C hücreleri için uzun-dönem Tekrar Üretilebilirlik (ITS-90 düzeltmeleri uygulanmış) [16]	77
3.29 Tüm Co-C hücreleri için uzun-dönem Tekrar Üretilebilirlik (ITS-90 düzeltmeleri uygulanmadan) [16]	77
3.30 Monokromatik dalgalı boyalarında teorik Planckian sinyalleri için nümerik (olasılıksal değil) T_1 sonuçları [16]	81

3.31 Monokromatik dalgalıboylarında teorik Planckian sinyalleri için nümerik (olasılıksal değil) T_2 sonuçları [16]	81
3.32 Ölçülen sinyaller ve tayfsal tepkilerle T_1 için Monte Carlo hesaplama sonuçları [16]	82
3.33 Ölçülen sinyaller ve tayfsal tepkilerle T_2 için Monte Carlo hesaplama sonuçları [16]	83
3.34 Ölçülen sinyaller ve tayfsal tepkilerle T_1 için Monte Carlo hesaplama sonuçları (yakınlaştıırılmış) [16]	83
3.35 Ölçülen sinyaller ve tayfsal tepkilerle T_2 için Monte Carlo hesaplama sonuçları (yakınlaştıırılmış) [16]	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 NPL, LNE-INM/CNAM ve NMIJ tarafından yapılan Co-C, Pd-C, Pt-C ve Ru-C ötetik sabit-nokta hücrelerinin mutlak ergime sıcaklıkları [3]	23
2.2 Metal-karbon ötetikleri ve yaklaşık geçiş sıcaklıkları (nihai değerler henüz belirlenmemiştir). Yayınlanan farklı makalelerde bu değerlerde küçük farklar bulunmaktadır, bu değerler [5] den alınmıştır.	32
2.3 Karşılaştırmaların listesi [3]	35
3.1 UME-1 ve UME-2 hücresi özellikleri [6]	53
3.2 TSP-2 650 nm kafa ile bakır sabit noktasında ITS-90 gerçekleştirimi için belirsizlik bütçesi [16]	62
3.3 LNE-INM ve UME'de elde edilen ergime sıcaklıkları ve belirsizlikleri [6]	69
3.4 Ergime sıcaklığı saptaması için belirsizlik bütçesi [6]	73

1. GİRİŞ

Ölçümbilim (metroloji), ölçümü teorik ve deneysel tüm yönleriyle inceleyen bilimin adıdır [1]. Bir ölçümdeki ölçüm ilkesi ne kadar iyi anlaşılırsa, ölçüm sonuçları farklı yöntemlerle, farklı kişiler tarafından, farklı koşullar altında doğrulanırsa, ölçümün güvenilirliği o kadar artırılmış olur. Nicel (kantitatif) bir ölçüm sonucunun bilimsel olabilmesi için her zaman ölçüm belirsizliği ile birlikte ifade edilmesi gerekir. Geçerli bir ölçüm için koşullardan biri ölçümün izlenebilir olması yani “ölçüm sonucunun kesintisiz bir karşılaştırmalar zinciri ile ulusal veya uluslararası standartlara bağlanabilir” olmasıdır.

Ölçüm bir fiziksel olayın eksiksiz anlaşılıp yorumlanabilmesi için vazgeçilmez unsurlardan olduğu gibi bir endüstriyel üretim sürecinde yüksek kalite elde edilmesinde de anahtar işlemlerden biridir. Bir işlemde ne kadar iyi ölçme sağlarsanız işlemi o kadar iyi kontrol eder, işlem çıktılarını istediğiniz özelliklere o kadar yakın hale getirebilirsiniz.

Sıcaklık ölçümü ve kontrolü endüstrideki hemen her sürecin ayrılmaz bir parçasıdır. Sıcaklığın yüksek doğrulukta ölçülmesi, hem ürünün kalitesi hem de enerji ve diğer kaynaklardan tasarruf açısından kritik önem taşır. Gelişen yarı-iletken teknolojileri ve yüksek verimde çalışan yeni foto-detektörler sayesinde, yüksek sıcaklık ölçümlerinde (1000 °C'nin yukarısında) olduğu kadar orta ve düşük sıcaklıklarda da (-60 °C'lere kadar) uzaktan (temassız, cismin yaydığı ısı ışınının ölçülmesine dayanan) sıcaklık ölçme yöntemleri daha fazla tercih edilmeye başlanmıştır. Uzaktan sıcaklık (radyasyon sıcaklığı) ölçümlerinde kullanılan bu cihazlar arasında radyasyon termometreleri (pirometre, kızılötesi termometre, lazerli termometre vb olarak da isimlendirilir) ve termal kameralar sayılabilir.

Sıcaklık ölçümlerinde uluslararası bir eşdeğerlilik elde edilmesini amaçlayan Uluslararası Sıcaklık Ölçeği'nde (ITS-90) 960 °C'nin yukarısında geçerli olan Radyasyon Sıcaklığı Ölçeği, gümüş (962 °C), altın (1064 °C) veya bakır (1085 °C) saf metallerini içeren sabit noktaların ergime ve donma platolarındaki siyah cisim ışıma değerlerinin ölçülmesi ve Planck Kanunu kullanılarak oranlanması ile elde

edilir. Grafit potalar içerisindeki saf metallerin ergime/donma platoları (faz geçişleri) sırasındaki kararlı ısımaları, monokromatik radyasyon termometreleriyle ölçülmekte ve belirlenen bu referans sinyal yüksek sıcaklıklara ekstrapole edilmektedir. Bu yöntemde sabit noktadaki plato ölçüm belirsizliğinin yüksek sıcaklıklara sıcaklığın karesiyle orantılı olarak taşınması nedeniyle, yüksek sıcaklıklarda ölçüm belirsizliği yükselmektedir.

Gümüş donma noktasının (962 °C) yukarısında genellikle sadece ulusal ölçümbilim enstitüleri tarafından gerçekleştirilen ITS-90'ın birincil seviyede (primer) oluşturulması masraflıdır ve çok zaman alır ve tüm ölçeklerde olduğu gibi çok-taraflı karşılaştırmalarla doğrulanması gerekir. En iyi ölçümlerde bile ITS-90'ın birincil seviyede oluşturulmasında 2800 K sıcaklıklarında 1 K mertebelerinde belirsizlik olacaktır, endüstriye aktarılan ölçekte ise çok daha yüksek belirsizlikler olması muhtemeldir. Alternatif bir yöntem olarak, radyasyon termometrelerini ekstrapolasyon ile değil de interpolasyon ile kalibre etmek için yüksek sıcaklık sabit noktaları referans olarak kullanılabilir. Bu yöntemle radyasyon sıcaklığı ölçeği oluşturulmasındaki belirsizlik, beş ile on kat arasında iyileştirilebilir.

Yüksek sıcaklıklarda daha düşük belirsizlik değerleri elde etmek amacıyla, önde gelen ölçümbilim enstitülerinin liderliğinde alternatif yüksek sıcaklık (>1100 °C) sabit nokta arayışları başlamıştır. Yüksek sıcaklıkta grafit potalar içerisindeki saf metallere grafit karışarak kirlenmesi ve diğer uygulama zorlukları nedeniyle saf metal sabit noktaları pratik olarak kullanılamamaktadır. Grafitin metal içerisine karışmasını bir avantaja dönüştürmek için, grafit ve saf metalin en düşük ergime sıcaklığını veren karışımı olan ötetik sabit noktalar geliştirilmiştir. Yüksek sıcaklık ötetik sabit noktalarının bir diğer avantajı da radyasyon termometre kalibrasyonu yanı sıra ısı çiftlerinin yüksek sıcaklık kalibrasyonlarında da kullanılabilmesidir.

Radyasyon Sıcaklığı için ötetik sabit noktalar, genellikle grafit potalarda doldurulan Metal-Karbon ötetik karışımlarıdır ve Yamada'nın 1999 yılındaki ötetik sabit noktalar üzerine çalışmasıyla [2] başlayarak büyük popülerlik kazanmıştır. Takip eden yıllarda (metal-karbon) ötetik karışımların faz geçişlerinin sıcaklık sabit noktaları olarak kullanılması üzerine pek çok çalışma (60'tan fazla makale) gerçekleştirilmiştir [3], ancak ötetik noktaların, yüksek sıcaklık ölçeğinde mevcut

ITS-90 tanımının bir parçası olması için yeterince tekrarlanabilir ve doğru olup olmadıkları halen araştırma konusudur.

Ölçüm tekrarlanabilirliği (repeatability) ölçüm koşullarında mümkün olduğunca hiçbir şey değiştirilmeden ölçüm tekrarlandığında sonuçlardaki değişim olarak tanımlanabilir. Ölçüm tekrarlanırken aynı ölçüm prosedürü kullanılmalı, gözlemci (ölçümü yapan) değişmemeli, aynı ölçüm cihazı/sistemi ile aynı koşullar altında ölçüm alınmalı, konum değişmemeli ve ölçüm anı aynı kalamasa da kısa bir zaman aralığı içinde gerçekleştirilmelidir [1].

Ölçüm tekrar üretilebilirliği ise (reproducibility) ölçüm koşulları değiştiğinde ölçüm sonuçlarındaki değişim olarak tanımlanabilir. Değiştirilen ölçüm koşulları; ölçüm ilkesi, ölçüm yöntemi, ölçen kişi (gözlemci), ölçüm cihazı/sistemi, referans standardı, konum, kullanım koşulları ve ölçümün zamanı olabilir.

Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik, kısa dönemde (koşullarda hiçbir değişiklik olmadan) ve uzun dönemde (ölçüm koşullarının bazılarında istemli/istemli dışı değişiklikler gerçekleştikten sonra) ölçümler tekrarlandığında ölçüm sonuçlarındaki değişimdir. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik bir ölçümün/ölçüm yönteminin/ölçüm cihazının kalitesini belirleyen en önemli kriterler arasında yer alır [1].

Ulusal ölçümbilim enstitüleri, radyasyon sıcaklığı ölçeğinin sıcaklık aralığını yükseltmek ve temaslı/temassız sıcaklık ölçümleri için ara kontrol noktaları elde etmek amacıyla minimum belirsizliğe sahip kararlı ötetik noktalar üzerinde araştırmalarına devam etmektedir [2, 3, 4, 5]. Ötetik faz geçişlerine dayanan sabit noktaların geleceğin 20XX Uluslararası sıcaklık ölçeklerinde referans sıcaklık noktaları olarak kullanılabileceği yaygın şekilde düşünülmektedir ve ötetikler şimdiden endüstriyel kalibrasyon laboratuvarlarında kullanılmaya başlanmıştır. Ötetik noktalar revize edilen ölçekteki yeni sabit noktalar arasında yer almasa bile, Kelvin'in tanımı için (termodinamik sıcaklık ölçümleri ile birlikte) "Uygulama" yöntemlerinden birinde kullanılabilecektir [6].

Ötetik sabit noktalar, geleneksel Planck yönteminin öngördüğü tek dalga boyunda tayfsal tepki ölçümleri gibi zaman alan ölçümlerin yerine interpolasyon yöntemi kullanılarak daha kısa sürede radyasyon sıcaklığı ölçeği oluşturabilme imkanı sağlayacaktır.

Yüksek sıcaklık radyasyon sıcaklığı ölçeğinde (1000 °C ve yukarısı) olası interpolasyon noktaları olarak kullanılma potansiyellerine rağmen, ötetik plato sıcaklığındaki belirsizlik önemli bir sorun olarak görünmektedir. Ötetik sabit noktaların uzun dönem kararlılığı ve tekrarlanabilirliği üzerinde çok sayıda devam etmekte olan çalışma, referans sıcaklık noktaları olabilmeleri için gereken belirsizliklere ulaşılmasını amaçlamaktadır.

Uzun dönem kararlılığa sahip ve tekrarlanabilir hücreler yapılması başarıldığında, örneğin Co-C ötetik noktası (~1324 °C) bu sıcaklıktaki bazı kalibrasyon belirsizliklerinin düşürülmesinde çok etkili olacaktır. Yapılan çalışmalar ötetik sabit noktaların endüstriyel veya çalışma standardı radyasyon termometrelerinin izlenebilirliğinin geçerliliği için kontrol noktaları olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ötetik noktalar referans radyasyon termometrelerinin kalibrasyonundaki kaymaları belirlemek için de etkin bir yöntem oluşturabilir. Monokromatik, ITS-90'a göre kalibre edilmiş bir radyasyon termometresinin Bakır noktasındaki kayması fark edilmeyecek kadar küçük olabilir. Ancak Re-C (~ 2474 °C) faz geçiş sıcaklığındaki etki yaklaşık dört katı olur ve daha kolay fark edilebilir. Ötetik noktalar için diğer gelecek vadeden kullanım alanlarından biri de ısılıçiftlerin yüksek sıcaklıklarda kalibrasyonudur. Bu alandaki endüstriyel talebin radyasyon sıcaklığı uygulamalarını bile geçmesi olasıdır.

Dünyanın önde gelen ulusal ölçümbilim enstitülerinden, üniversitelerden ve endüstriden bilim adamlarının çalışmaları ile geliştirilen ötetik sabit noktaların, gümüş donma noktasının (~961 °C) yukarısında sıcaklık ölçeklerinin oluşturulması ve dağıtılmasının bir yolu olması beklenmektedir. Radyometride (görünür bölge dahil elektromanyetik ışıma miktarını ölçen bilim) kararlı yüksek sıcaklık sabit noktaları olan ötetik noktaların kullanılması, tayfsal ışıma (bir kaynaktan çıkan ışıma miktarının dalgaboyu dağılımının belirlenmesi) ve tayfsal aydınlık (bir yüzey üzerine

düşen ışıma miktarının dalgaboyu dağılımının belirlenmesi) ölçeğinin oluşturulmasında da büyük esneklik sağlayacak, bazı dalgaboylarında ölçüm doğruluğunu (belirsizliğini) iyileştirecektir.

Bu tez çalışmasında amaçlanan, Co-C ötetik sabit nokta hücresi yapımını sağlamak, bu hücreler üzerinde kısa dönem ve uzun dönem kararlılık ve diğer karakterizasyon ölçümleri gerçekleştirerek, bu hücrelerin uluslararası sıcaklık ölçeğinde referans noktaları olarak kullanılma potansiyellerini belirlemektir.

Tez içerisinde ötetik sabit noktaların sıcaklık ölçümündeki yerine kapsamlı olarak değinildikten sonra ötetik sabit nokta yapımı çalışmaları özetlenecek ve yapılan Co-C ötetik noktaları üzerinde gerçekleştirilen kısa dönem kararlılık ve karşılaştırma ölçümleri, uzun dönem kararlılık ve tekrar üretilebilirlik sonuçları verilecektir. Dolumu gerçekleştirilen ötetik noktaların termodinamik sıcaklığını ölçmek için kullanılan çift-dalgaboyu yöntemi ve bu yöntemle elde edilen sonuçlar da tezin diğer bölümlerini oluşturmaktadır.

2. Teorik Kısım

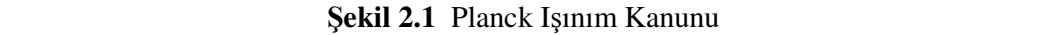
2.1. Sıcaklık

Endüstride sıcaklığın doğru ölçümü ve kontrolü hemen her proses tipinin ayrılmaz bir parçasıdır. Yüksek sıcaklıklarda çalışan demir-döküm, cam, seramik, vb sektörlerde, sıcaklığın yüksek doğrulukta ölçülmesi, hem ürünün kalitesi hem de enerji tasarrufu açısından kritik önem taşır. Örneğin teknik spesifikasyonlarında belirtilenden 30 °C yukarıda işlenen tonlarca sac, istenen sertliği, rengi vb özellikleri tutmadığından müşteri tarafından kabul edilmeyebilir. Her ne kadar düşük sıcaklıklarda (1000 °C'nin altında) da elektronik, gıda, ilaç, boya, vb sektörler tarafından kullanılsa da, yüksek sıcaklık ölçümlerinde (1000 °C'nin yukarısında) uzaktan (temassız) sıcaklık ölçüm teknikleri özellikle tercih edilmektedir. Uzaktan sıcaklık ölçümlerinde kullanılan radyasyon termometresi (pirometre, kızılötesi termometre, lazerli termometre vb) ve termal kamera cihazlarının ölçüm prensipleri ısı ışınımına dayanır.

Bir cismin sıcaklığının sonucu olarak yaydığı ışınım ısı ışınımı denir. Bütün cisimler çevrelerine ısı ışınımı yayarlar ve çevrelerinden geleni de soğururlar. Sıcak bir cisim soğurduğundan fazla enerji yayar, ısı dengeye ulaşıldığında ise yayma ve soğurma oranı eşit olur.

Yoğun maddeler (sıvı ve katılar) kesintisiz bir tayfta ışımaya yaparlar. Bu ışımanın karakteristiği büyük ölçüde maddenin sıcaklığına, bunun yanı sıra da maddenin cinsine ve yüzey özelliklerine bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda cisimleri yaydıkları değil yansıttıkları ışık nedeniyle görürüz. Fakat, yüksek sıcaklıklardaki cisimlerin yaydıkları ışımaya gözle algılanabilecek seviyeye ulaşır.

Pratikte sıcak bir cisimden yayılan ışımaya cismin yapısına bağlıdır. Deneyisel olarak görülmüştür ki, evrensel bir karakterde ışımaya yapan bazı cisimler vardır. Siyah cisim (blackbody) olarak adlandırılan bu cisimler, üzerlerine düşen bütün ışınımı soğuran yüzeylere sahiptirler. Siyah cisimler, üzerlerine düşen ışığı yansıtmadıklarından



Siyah cisimler için tayfsal ışıınım, $L_T(\lambda)$ aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$L_T(\lambda) = \frac{c_1}{\pi} \frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1} \quad (2.1)$$

Eğer eşitlik (2.1) deki değişkenler ve sabitler biliniyorsa, cismin termodinamik sıcaklığı $L_T(\lambda)$ ölçülerek belirlenebilir.

$c_2 / \lambda T \gg 1$ ise genellikle sıcaklık ve tayfsal ışıınım arasındaki ilişki Wien kanunu (veya Planck kanununa Wien yaklaşımı) ile ifade edilir:

$$L_T(\lambda) = \frac{c_1}{\pi} \frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{c_2/\lambda T}} \quad (2.2)$$

Planck eşitliğiyle verilen tayfsal ışıının bütün dalga boyları ($0 - \infty$) üzerinden entegrali alınarak (şekil 2.1'de eğrilerin kapsadığı alan) toplam enerji, ışıınım (R_T) elde edilir. Toplam enerji Stefan eşitliği ile ifade edilir:

$$R_T = (\sigma / \pi) T^4 \quad (2.3)$$

Bu eşitliklerde $L_T(\lambda)$ ışıma (tayfsal ışıınım), R_T toplam ışıyan enerji, c_1 ve c_2 birinci ve ikinci ışıma sabitleri olarak bilinir ve σ Stefan-Boltzman sabitidir.

$$c_1 = 2 \pi h c^2 = 3.7418 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2 \quad (2.4)$$

$$c_2 = h c / k = 1.4388 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (2.5)$$

$$\sigma = 2\pi^5 k^4 / 15 c^2 h^3 = 5.67051 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} \quad (2.6)$$

2.1.2 Saf Metallerde Ergime-Donma

Ergime-donma veya diğerk bir deyişle sıvı-katı faz geçişleri, değışimin gerçekteştiğı sıcaklığın yüksek tekrarlanabilirliğe ve tekrar üretilebilirliğe sahip olması nedeniyle uluslararası sıcaklık ölçeğinin referans noktalarını belirlemede kullanılır. Ergimiş metalin kristalleşebilmesi için, yani atomların belli bir geometrik düzen içinde birbirine yaklaşarak metalin katı halini oluşturabilmesi için bazı başlangıç noktaları gerekir. Bu başlangıç noktaları ya sıvı halde bulunan metalin içerisinde bulunan yabancı zerreciklerden veya mevcut eriyiğın ilk katılaşıan noktalarından oluşur. Katılaşımanın bu başlangıç noktalarına çekirdek adı verilir.

Bir metalin sıvı halden katı hale geçebilmesi için çekirdek oluşumunun başlaması gerekir. Eriyik haldeki metalin atomları çekirdek etrafında toplanmaya ve çekirdeğı büyötmeye baslar. Çekirdekler eriyik metalin kendi atomlarından oluşuyorsa bunlara homojen çekirdek oluşumu, çekirdekler yabancı katı parçacıklarda oluşuyorsa bunlara heterojen çekirdek oluşumu denir. Homojen çekirdeklenmenin yüksek aktivasyon enerjisine sahip olması nedeniyle saf sıvıların katılaşıması genellikle donma noktasından daha düşük bir sıcaklıkta baslar. Diğerk bir deyişle donmanın başlayabilmesi için sıcaklığın kararlı çekirdekler oluşmasına izin verecek enerji sağlanana kadar düşürölmesi gerekir. Donma noktasından düşük sıcaklığa inildiğı halde donmanın gerçekteşmemesi olayına supercooling (aşırı soğuma) denir. Çekirdeklenme başladıktan sonra aşırı soğuma sona erer, sıcaklık yükselerek donma sıcaklığına eşitlenir ve sıvı-katı gaz geçişi sona erinceye kadar sabit kalır.

Ergime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklardan soğutulup, sıcaklığı katılaşıma noktasına yaklaşan metal atomları arasındaki mesafeler azalır. Bazı bölgelerde toplanmalar, kümeleşmeler (cluster) oluşur. Bu gruplaşmalar gelişigüzeldir ve çoğı kez kısa zaman içerisinde tekrar bozulur. Atom kümelerinin yaptığı katı büyüklüğün çapı ergime noktasından daha düşük sıcaklıklarda belli bir büyüklüğe ulaşınca kadar bu oluşma ve bozulma devam eder. Atom büyüklüklerinin çapı belli bir kritik çekirdek çapına ulaştığında kümeler artık bozulmaz ve kararlı çekirdek olarak büyömeye baslarlar. Burada öz çekirdeğın kararlı katı bir parçacık haline gelebilmesi

için sıcaklığın ergime noktasının da altına inmesi gerekir. Ergime sıcaklığının üzerinde veya tam ergime sıcaklığında homojen çekirdeklenme olmaz [7].

Homojen ekirdeklenme saf ve tekdüze (uniform) yapıya sahip maddelerde görülür. Donma sırasında gözlenen aşırı soğuma (super cooling) olayı maddenin saflığının bir ls olarak değerlendirilebilir. Örneğin toz parçacıklarıyla veya dışarıdan başka bir yöntemle çekirdeklenme olayı tetiklenmeyen saf su, donma olayı gerçekleşmeden -40 C'ye kadar soğutulabilir. Benzer şekilde uygun koşullar altında sıvı nikel, ergime noktasının (~1453 C) 250 C altına kadar soğutulup bu sıcaklıkta çekirdeklenme başlayıncaya kadar bekletilebilir. Uygulamada bunun sıklıkla görülmemesinin sebebi ise metalik sıvının bulunduğu kabın (pota) duvarlarının veya sıvı içerisindeki safsızlıkların çekirdeklenmeyi kataliz etmesidir, bu durumda aşırı soğumanın yaklaşık 1 C civarında gerçekleştiği görülür [8].

Uluslararası sıcaklık lği oluşturulurken ergime sıcaklıkları yeterince iyi tekrarlanabilirliğe/tekrar retilabilirliğe sahip saf metaller belirlenerek bu metallerin ergime/donma sıcaklıkları lğin sabit noktaları olarak seçilmiştir. En yüksek ergime sıcaklığına sahip (~1084 C) bakır sabit noktasının yuvarısında yeterince iyi tekrarlanabilirliğe/tekrar retilabilirliğe sahip saf metal bulunmadığından, yüksek sıcaklıklarda ötetiklerin faz geçiş sıcaklıklarının sabit noktalar olarak kullanılması düşünülmüştür.

2.2. ITS-90 Radyasyon Sıcaklığı Ölçeği

Sıcaklık ölçümlerinin uluslararası geçerliliği, ölçümlerin uluslararası kabul görmüş metotlara göre yapılmasıyla sağlanır. En son belirlenen uluslararası sıcaklık ölçeği, ITS-90'da (1990), radyasyon sıcaklığı ölçeğinin başlangıç noktası olarak gümüş donma noktası (961,78 °C) belirlenmiş ve referans nokta olarak gümüş, altın ve bakır noktalarından herhangi birinin seçilebileceği belirtilmiştir.

Uluslararası Sıcaklık Ölçeği 1990 (ITS-90) termodinamik sıcaklığın pratik yöntemle oluşturulması için bir yaklaştırma sağlar [9, 10]. Gümüş donma noktasının (961,78 °C) yukarısında ölçek, gümüş (961,78 °C), altın (1064,18 °C) veya bakırın (1084,62°C) donma noktasındaki bir siyah cisimden ölçülen referans ışıma değeri, $L_\lambda(T_x)$, ile sıcaklığı belirlenmek istenen siyah cismin ışıma değerinin, $L_\lambda(T)$, Planck ışıma kanunu kullanılarak orantılanması ile tanımlanır. Ölçek, iyi karakterize edilmiş bir radyasyon termometresi ve Eşitlik 2.7 kullanılarak daha yüksek sıcaklıklara extrapole edilir.

$$\frac{L_\lambda(T)}{L_\lambda(T_x)} = \frac{\exp(\frac{c_2}{\lambda T_x}) - 1}{\exp(\frac{c_2}{\lambda T}) - 1} \quad (2.7)$$

Eşitlikteki T, sıcaklığı belirlenmek istenen siyah cismin ITS-90 sıcaklık değeri, T_x ; gümüş, altın ve bakırdan herhangi birinin donma noktası (sırasıyla 1234.93 K, 1337.33 K ve 1357.77 K), $L_\lambda(T)$ ve $L_\lambda(T_x)$; λ dalga boyunda, T ve T_x sıcaklıklarında siyah cisimlerin boşluktaki (vakum) tayfsal ışınlamaları ve $c_2 = 0.014388 \text{ m}\cdot\text{K}$ 'dir.

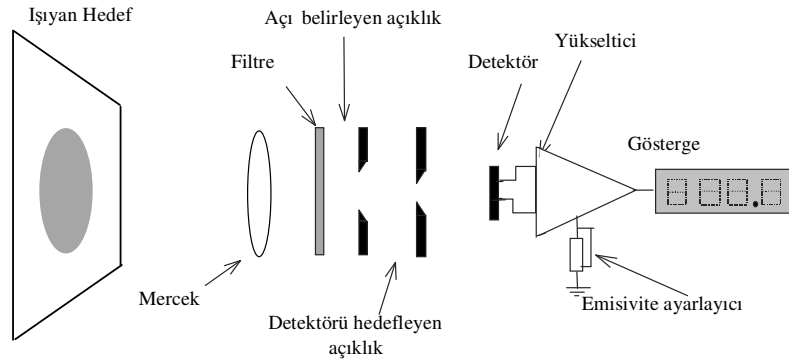
Eşitlik 2.1'e bakıldığında, Eşitlik 2.7'nin T ve T_x sıcaklıklarındaki iki siyah cismin tayfsal ışıma oranları olduğu görülebilir.

Eşitlik 2.7'ye uygun olarak bir radyasyon sıcaklığı ölçeği oluşturulması için yapılması gereken, monokromatik (tek dalga boyunda çalışan) bir radyasyon termometre ile üç sabit noktadan herhangi birindeki siyah cisim ışınlamını ölçmek ve diğer sıcaklık değerlerine karşılık gelen termometre ışınlam değerlerini de eşitliği ve termometrenin özelliklerini kullanarak hesaplamaktır. Bunun için de temelde iki cihaza ihtiyaç duyulur: Monokromatik bir radyasyon termometresi ve bir sabit nokta siyah cisim kaynağı.

2.2.1 Referans Radyasyon Termometresi

Referans radyasyon termometresi, bir ön optik (aynalar, mercekler, açıklıklar vs) yardımıyla, kaynak üzerindeki belli bir alandan (hedef alanı) ışınlamı toparlayan ve önüne monokromatiklik şartının yerine getirilmesi için bir girişim (interference) filtresi yerleştirilmiş bir silikon foto-detektör ya da PMT üzerine düşüren opto-elektronik bir sistemdir. Detektör çıkıtısı uygun şekilde yükseltilerek ölçek hesaplamalarında kullanılır.

Bir radyasyon termometresinin basitleştirilmiş şeması, Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Burada sıcaklığı ölçülmek istenen yüzey, detektör görevi gördüğü için özellikle termometrenin bir parçası olarak belirtilmiştir. Ana çalışma prensibi bu yüzeyden ışınlamı toplamak, girişim filtresi yardımıyla istenen dalga boylarını seçmek, ve detektör ve sinyal toplama sistemiyle ölçmektir.



Şekil 2.2 Tayfsal bant radyasyon termometresindeki ana elemanlar

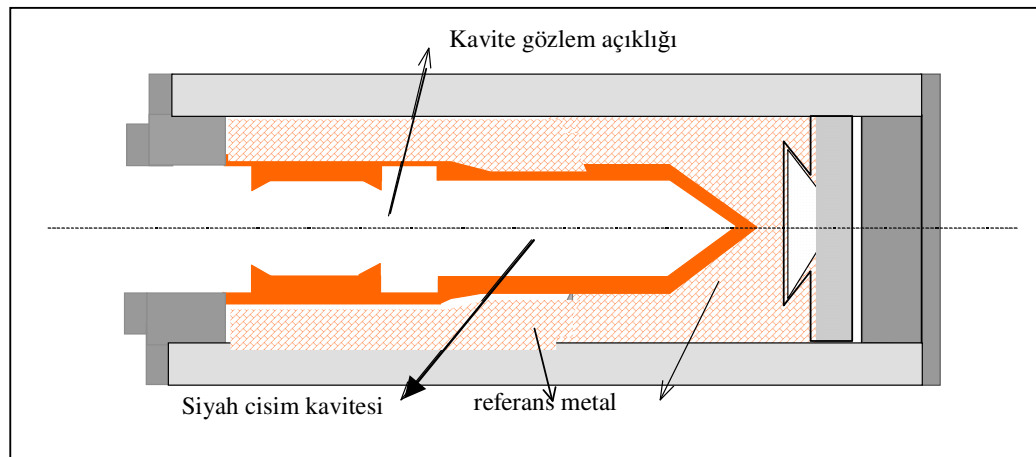
Sistemde bulunan iki apertür (aperture) hedef alanını (target size) veya görüş alanını (field of view, fov) ve termometrenin ışıyım kabul açısını belirler. Mercek, hedef alanının görüntüsünü hedef alanı belirleyen açıklık üzerine odaklar. Mercek uygun bir şekilde odaklanmadan, hedef alanı sınırları iyi belirlenemez.

Detektör çıkışındaki sinyal, açıklıkların geometrisinin, farklı optik parçaların optik geçirgenliğinin ve detektörün duyarlılık fonksiyonunun bileşiminde oluşur.

2.2.2. Sabit Nokta Siyah Cisim Kaynağı

Sıcaklık ölçeğinin birincil seviyede oluşturulması sabit nokta siyah cisimler üzerinden gerçekleştirilir. Bu siyah cisimler, eş dağılımlı (uniform) bir ısıtıcının içine yerleştirilmiş olan kovuğun içinde ITS-90 ölçek tanımında belirtilen gümüş, altın ya da bakır metallerinin faz geçişleriyle (ergime-donma) çalışırlar. Donma anındaki ışıma yoğunluğu monokromatik radyasyon termometresi ile ölçülerek ITS-90 ölçeği için gerekli olan referans sinyal elde edilir. Ara sıcaklıklara denk gelen ışıma yoğunlukları eşitlikten hesaplanarak ölçek birincil seviyede oluşturulur.

Şekil 2.3'te siyah cisim kaynağının kavite kısmı verilmiştir. Tipik kavite boyu 50-80 mm, kavite (cavity) açıklığı ise 1-6 mm arasındadır.



Şekil 2.3 Siyah cisim kavitesi

Radyasyon termometresi ile ölçülen sıcaklığın gerçekten metalin ergime sıcaklığı olması için metal ile grafit arasında çok iyi bir ısı iletim olması gerekir. Kavite ve kavite açıklığı, kaviteden yayılan enerjinin mümkün olduğunca Planck kanunuyla ifade edilebilmesine olanak verecek şekilde (yani emisivite 1'e yakın olacak şekilde) tasarlanır.

Gümüş noktasının yukarısında ITS-90'ın primer olarak oluşturulması masraflıdır, çok zaman alır ve çok-terafı ulusal/uluslararası karşılaştırmalarla doğrulanmaları gerektir. Ayrıca belirsizlik bileşenlerinin çoğu sıcaklığın karesi ile veya referans sıcaklıktan farkın karesi ile [11] orantılıdır, dolayısıyla sıcaklık arttıkça belirsizlik hızla artmaktadır. En iyi ölçümlerde bile ITS-90'ın primer oluşturulmasında 2800 K sıcaklıklarında 1 K mertebelerinde belirsizlik olur, ikincil seviye ölçüm cihazlarına aktarılan ölçekte ise çok daha yüksek belirsizlikler gözlenir.

Yüksek sıcaklıklarda, sıcaklık ölçüm doğruluğunu yükseltmenin bir yolu, termodinamik sıcaklığı, filtre radyometrisi kullanarak doğrudan ölçmektir [12, 13, 14]. Bununla beraber bu tür radyometreler zaman içinde kaymaya meyilli olduğundan bu çok da pratik bir işlem değildir, çünkü radyometrik kalibrasyon sisteminin her seferinde tamamen kalibrasyonu gerekir.

2.2.3 Gümüş Noktası Üzerinde ITS-90 Radyasyon Sıcaklığı Ölçeğinin Oluşturulması

2.2.3.1. Genel Prensipler

Monokromatik ölçek eşitliği (Eşitlik 2.7), sıcaklığı tanımlamak için tayfsal ışıyım oranlarını kullanmanın idealize edilmiş halidir. Uygulamada ise, bütün monokromatik radyasyon termometrelerin belirli bir bant genişliği olduğundan, bu eşitlik, aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$r = \frac{\int L_{\lambda}(T) \tau_c(\lambda) \tau_i(\lambda) s(\lambda) d\lambda}{\int L_{\lambda}(T_{Ag}) \tau_c(\lambda) \tau_i(\lambda) s(\lambda) d\lambda} = \frac{\int L_{\lambda}(T) S(\lambda) d\lambda}{\int L_{\lambda}(T_{Ag}) S(\lambda) d\lambda} \quad (2.8)$$

Burada r, detektörlerden (radyasyon termometrelerinden) ölçülen sinyallerin oranı,
 $L_{\lambda}(T)$, tayfsal ışıınım,
 $\tau_i(\lambda)$, girişim (interference) filtrenin tayfsal geçirgenliği,
 $\tau_c(\lambda)$, radyasyon termometrenin içindeki bütün diğer optik parçaların tayfsal geçirgenliği,
 $s(\lambda)$, detektörün tayfsal tepkisi,
 $S(\lambda)$ ise radyasyon termometrenin bir bütün olarak tayfsal tepkisidir.

Eşitlik 2.8 yardımıyla ölçeğin oluşturulması için, termometrenin gümüş (ya da altın veya bakır) donma noktalarında kalibrasyonu ve termometre tayfsal tepki fonksiyonunun belirlenmesi gerekir. Işıınım oranlarından bir ölçek oluşturuluyorsa, detektörün (ya da termometrenin) doğrusallığı da belirlenmelidir. Eğer termometrenin belirgin bir kaynak büyüklüğü etkisi varsa (SSE) bu da ölçülmeli ve ölçek farklı çaptaki siyah cisimlere aktarılırken gerekli düzeltmeler yapılmalıdır.

2.2.3.2. Tayfsal Tepki Ölçümleri

Eşitlik 2.8'de kullanılmak üzere radyasyon termometrenin tayfsal tepki fonksiyonunun ölçülmesi genelde bir monokromatör yardımıyla olur. Monokromatör karşısına termometre yerleştirilir ve ışıınım kaynağı olarak da tungsten halojen lambalar kullanılır.

Termometrenin çalışma bandında tarama yapılır. Aynı koşullar altında kalibreli bir detektör alınarak tekrar tarama yapılır. Termometre ölçümleri, kalibreli detektör ölçümleriyle normalize edilerek, termometrenin tayfsal ışıınım fonksiyonu elde edilir.

2.2.3.3. Doğrusallık Ölçümleri

Detektörlerin tayfsal tepki fonksiyonu, ışıının şiddetine göre değişebilir. Özellikle detektörün doyma sınırlarına yaklaşıldığında bu problem olabilir. Dolayısıyla, ışıının şiddeti doğrusal olarak arttırıldığında, termometre sinyalinin de doğrusal olarak artıp artmadığı test edilmelidir. Eğer doğrusallıktan sapma varsa, gerekli düzeltmeler yapılmalıdır.

Doğrusallık ölçümlerinde, prensipte yapılan şey, termometrenin üzerine önce belli bir miktar ışıının düşürüp, sonra bu ışıının bilinen bir katı kadar ışıının düşürmektir. Termometrenin iki farklı sinyallerinin oranı ve ışıının oranı karşılaştırılarak, termometre doğrusallığı belirlenebilir. Bu ölçümlerde genelde iki ışıının kaynağı ve bir demet bölücü kullanılır.

2.2.3.4. Kaynak Büyüklüğü Etkisi Ölçümleri

Optik bir düzenele çalışan radyasyon termometrelerinde oluşan ışıının kırınımları ve saçılmaları, kaynak büyüklüğü etkisine (SSE) sebep olabilirler. Detektör üzerine düşen ışıının akısının bir miktarı, ön optik tarafından belirlenen alan dışarısından gelmektedir. Bu da, aynı sıcaklıktaki, farklı çaptaki iki kaynağa termometreyle bakıldığında, büyük çaptaki kaynaktan daha fazla ışıının sızacağından, bu kaynağın diğerinden daha yüksek sıcaklıktaymış gibi görünmesine neden olur. Bu kaynak büyüklüğü etkisidir (SSE – Size of Source Effect).

Kaynak büyüklüğü etkisinin ölçülmesi, genellikle, eş dağılımlı bir ışıık kaynağının önüne çapı ayarlanabilir bir açıklık konularak ve termometre bu açıklığın ortasına veya açıklık ortasındaki hedef çapı büyüklüğündeki bir siyah noktaya odaklanarak yapılır. Termometre üzerinden ölçek oluşturulup değişken sıcaklık siyah cisim kaynaklarına ya da lambalara aktarılırken, termometrenin SSE fonksiyonu kullanılarak, sabit nokta siyah cisim açıklığı ve ikincil kaynak çapı farklılığı nedeniyle oluşan SSE düzeltilir.

2.2.3.5. Ergime/Donma Platolarının Elde Edilmesi

Termometre, gümüş, altın ya da bakır sabit nokta siyah cisimlerinin karşısına yerleştirilip, donma platosu sinyalleri belirlenir. Bu sinyal, daha sonra üzerinde gerekli düzeltmeler yapılarak (doğrusallık, SSE vb) ITS-90 eşitliğinde kullanılarak ölçek oluşturulur.

Termometrenin siyah cisim açıklığının doğru yerine odaklandığına emin olmak için açıklık taramaları yapmak önemlidir. Belirsizliklerin doğru bir şekilde hesaplanması için bir plato sırasında en az 20-25 ölçüm alınır ve en az 5-6 farklı plato oluşturulur. Bu platoların bazılarında termometre yeniden odaklanarak, hizalamadan kaynaklanan belirsizlik de elde edilir.

Zaman içerisinde pota içerisindeki saf metale karbon karışması, metal oksitlenmesi ya da termometre tayfsal tepki fonksiyonunun değişmesi olabilir. Bu nedenle sabit nokta plato değerleri periyodik olarak yenilenir, olası kaymalar ve değişimler izlenir.

2.2.4. Ölçeğin belirsizliği

Ölçümün belirsizliği, ölçülen büyüklüğün değerlerindeki olası değişimi veya hatayı gösterir ve ölçüm sonucuyla birlikte verilir. Ölçümbilim çalışmalarında belirsizlik çoğunlukla bir güvenilirlik düzeyi içinde ve kapsama faktörü ile, örn $k=2$, çarpılarak ifade edilir. Örneğin bir cismin sıcaklık ölçüm sonucunun $100\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ ($k=2$) olarak ifade edilmesi, ölçüm sonucunun %95 olasılıkla 95 °C ile 105 °C arasında olduğunu belirtir [15].

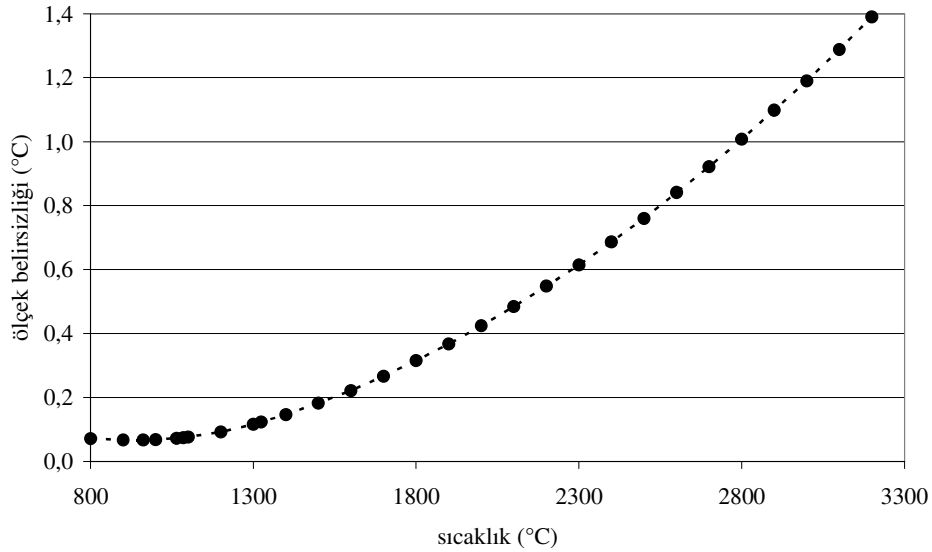
Sıcaklık ölçüm biliminin temel amaçlarından biride sıcaklık ölçüm belirsizliğinin olabildiğince düşürülmesidir. Bunun için hem sıcaklık ölçeği gerçekleştirimindeki belirsizlik düşürülmeli, hem de referans termometreden ikincil seviye termometreye izlenebilirlik aktarma işlemindeki (kalibrasyon) belirsizlikler azaltılmalıdır.

ITS-90 Radyasyon Sıcaklığı Ölçeği oluşturulurken yapılan tayfsal tepki, doğrusallık, SSE, sabit nokta platosu gibi ölçümlerin belirsizlikleri birleştirilir ve referans sıcaklıkta (örneğin Ag noktası) hesaplanan belirsizlik, ölçek eşitliği kullanılarak daha yüksek sıcaklıklara taşınır. (Şekil 2.4)

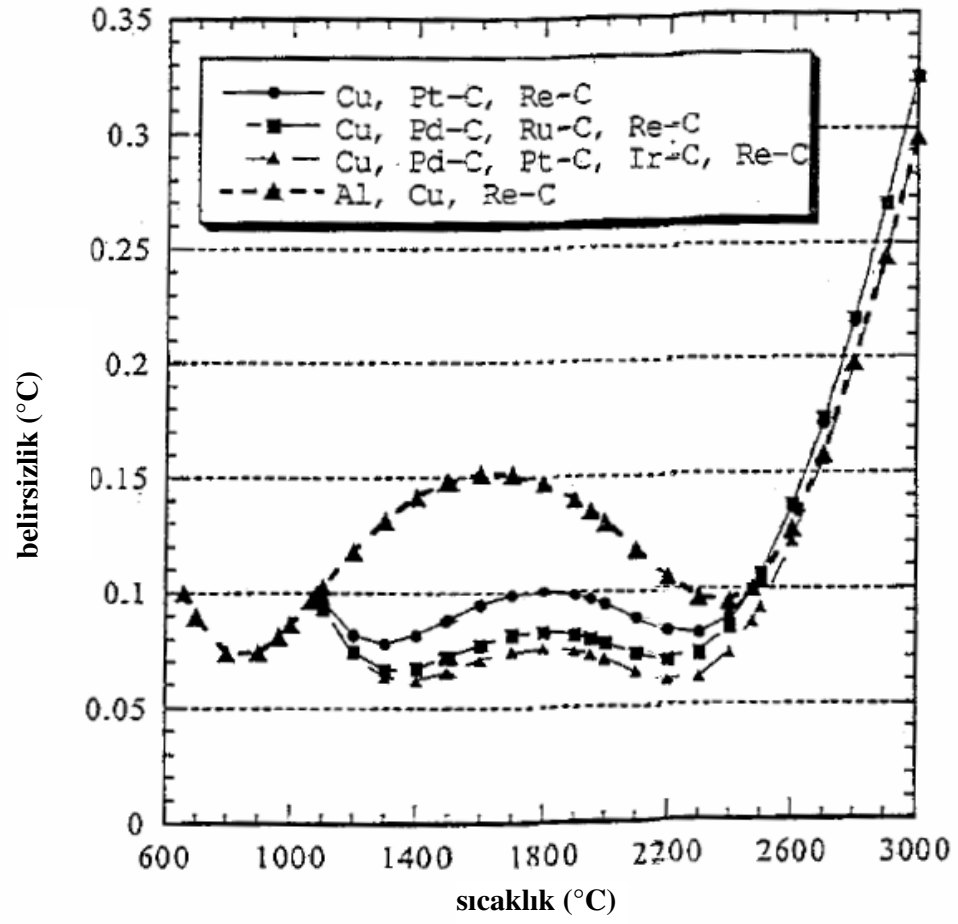
ITS-90 ölçeğindeki belirsizlik:

- Referans sabit nokta hakkında bildiklerimize bağlıdır (Ag, Au veya Cu)
- Radyasyon termometresi hakkında bildiklerimize bağlıdır (Tayfsal tepki, doğrusallık, kaynak büyüklüğü etkisi)
- $(T / T_X)^2$ ile orantılıdır (Eşitlik 2.7). Yani sıcaklık arttıkça sıcaklığın karesi ile orantılı olarak büyür (Şekil 2.4).
- T ve T_X arasındaki fark büyük olduğunda, belirsizlik birkaç dereceyi bulabilir.

ITS-90 sabit noktalarına ilaveten bir veya daha fazla ötetik sabit nokta referans alınarak radyasyon sıcaklığı ölçeği oluşturulduğunda belirsizliklerin hesaplanmasına dair bir çalışma Şekil 2.5'te verilmiştir. Şekil 2.4 ve 2.5'in karşılaştırılmasından da anlaşılacağı gibi ötetik sabit noktaların kullanılmasıyla ölçek belirsizliğinde büyük oranda düşme elde edilebilecektir.



Şekil 2.4 ITS-90 gerçekleştirimi için belirsizliğin yüksek sıcaklıklara taşınması [16]



Şekil 2.5 Çeşitli sabit noktalar (saf metal veya ötetik) kullanılarak hesaplanan sıcaklık ölçeği belirsizlikleri [17]

2.3. Termodinamik Sıcaklığın Belirlenmesi

2.3.1. Geçiş sıcaklığı ve kavite sıcaklığı

Ötetik geçiş sıcaklığının doğrudan belirlenmesi, filtreli radyometrenin veya radyasyon termometresinin sinyalinden doğrudan elde edilemez. Ötetik hücrenin tasarımına ve fırın koşullarına bağlı olarak iki düzeltme yapılır. Birincisi ışıyan kavitenin emisivitesidir, ikincisi ise geçiş noktası (sıvı-katı arayüzü) ve ışıyan kavite arasındaki ısı kaybıdır. Bunların ikisi de fırının düzeninden ile ve fırın içindeki sıcaklık dağılımından etkilenir.

Kavitenin emisivitesi Monte-Carlo simülasyonları ile [18] veya analitik olarak [19] modellenabilir. Bu tür modeller, değişken sıcaklıklı siyah cisimlere uygulandığında, ışıyan kavitenin termal profili hakkında bilgi olmaması yanı sıra kavite duvarlarının emisivitesindeki belirsizlik nedeni ile sınırlı kalır.

Sabit noktalarda ışıyan kavite sabit nokta metali ile çevrelenmiştir, bu da kavite termal eşdağılımını iyileştirerek emisiviteyi artırır ve belirlenmesini kolaylaştırır. Ayrıca kaviteyi de grafitten yapılır ve göreceli olarak yüksek emisiviteye sahiptir. Monte-Carlo hesaplamaları ile deneysel veriler oda sıcaklığında geniş alanlı bir değişken sıcaklıklı siyah cisim için [20] ve küçük sabit nokta kaviteyi için [21] karşılaştırılmış ve malzemenin yansıtması yeterince bilindiği sürece iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda [20] yapılan ölçümler geniş alanlı bir pirografit kavitenin (pirografit silindir ve grafit dip ile birlikte) emisivitesinin, malzeme emisivitesinin ve yayılmasının sıcaklıkla değişiminden dolayı yüksek sıcaklıklardan belirgin şekilde arttığını göstermektedir. Fırın profili de, kavitenin içi ve sıcak olmayan fırın arasındaki ısıma alışverişi nedeni ile kavitenin net emisivitesini etkileyecektir.

Sıvı-katı arayüzünün sıcaklığı, ötetğin fiziksel özellikleri tarafından “sabitlenen” sıcaklıktır. Ölçülen sıcaklık ise ışıyan kavitenin sıcaklığıdır. Sıvı-katı arayüzü ve ışıyan kavite arasında, katı ötetğin ve grafit duvarların termal direnci nedeniyle ısı kaybı olmaktadır. Isı, kavitenin açıklığından çevreye (fırına ve odaya) aktarılır. Bu

etki bakır ve altın sabit-noktaları için 5 mK civarındadır [12] ve ihmal edilebilir fakat ışımayla ısı aktarımı T^4 ile orantılı olduğundan, bu etki ötetik sabit noktalar için çok daha belirgindir ve yeniden değerlendirilmelidir.

Jimeno-Largo ve diğerleri [22, 23] ANSYS ve FLUENT kullanarak sıvı-katı arayüzü ve ışıyan kavite sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkını belirlemek için bir sonlu eleman analizi yapmıştır.

Bu modellerde 3 mm kavite açıklığına sahip Re-C ötetik hücresi için 88-109 mK aralığında ve 8 mm kavite açıklığına sahip Re-C hücresi için 274-348 mK aralığında belirgin bir sıcaklık düşüşü görülmüştür (aralık modellerin farklılığından kaynaklanmaktadır). Bu değerler, 3 mm açıklığındaki bakır noktası için birkaç mK ve 8 mm açıklığındaki bakır noktası için 10-20 mK değişimi ile kıyaslanabilir. Model aynı zamanda [12]de kullanılan basit eşitlik ile belirgin şekilde farklı sonuçlar vermiştir, dolayısıyla çevreleyen fırını da modelleyen tam bir analiz gerekmektedir.

Araştırmalar sıvı-katı arayüzü ve ışıyan kavite arasındaki sıcaklık düşüşünün önemli olduğunu ve hücre ve fırının dikkatle modellenmesi ile anlaşılması gerektiğini göstermektedir.

2.3.2. Geçiş sıcaklıklarının ölçümü

Bazı metal-karbon ötetik sabit noktaları için ITS-90 sıcaklıkları belirlenmiştir [5]. Ancak ötetiklerin gelecekte bir sıcaklık ölçeği tanımından kullanılabilmesi için termodinamik sıcaklıklarının düşük belirsizliklerle belirlenmesi gerekir. Termodinamik sıcaklık belirlemesi için birkaç farklı yöntem olsa da radyometri kullanılarak yapılan optik sıcaklık ölçümleri bu amaç için en uygun yöntemdir.

Radyometri, siyah cisim kavitesinin termodinamik sıcaklığını doğrudan belirlemek için bir yöntem sunar. Bir siyah cismin ışıması dar bir dalgaboyu aralığında ölçülür ve bu ışımadan, siyah cismin sıcaklığı doğrudan hesaplanabilir [13].

Uygulamada ölçümler bir filtreli radyometre ile yapılır, bu cihaz bir detektör (genellikle bir silikon foto-diyot), bir filtre (10 nm-20 nm bant genişliği sağlayan bir

girişim filtresi veya ~ 100 nm bant genişliği sağlayan cam filtre) ve bir sınırlayıcı açıklıktan oluşur. Filtreli radyometre bir geometrik sistem ile beraber kullanılır, bu sistem siyah cismin önüne yerleştirilen başka bir açıklık (apertür) veya siyah cisimden gelen ışığı filtreli radyometrenin açıklığına odaklayan açıklıklı bir mercek olabilir. Her iki yöntemde de ışıma (radiance) ölçülür, ancak merceksiz olan yöntem literatürde “aydınlatma-modu (irradiance-mode)”, mercekli olan ise “ışınım-modu (radiance mode)” olarak geçer.

Filtreli radyometrenin tayfsal tepkisi optik ışıma ölçümü için primer standart olan krayojenik radyometreye [24, 25] izlenebilirlik üzerinden mutlak olarak bilinmektedir. Krayojenik radyometre optik güçten (watt) elektriksel güce (watt), dolayısıyla SI’ya izlenebilirliği sağlar. Filtreli radyometre ile ölçülen sinyal, V_{FR} , aşağıdaki gibidir:

$$V_{FR} = C\pi \int r(\lambda) \tau(\lambda) L(\lambda, T) d\lambda \quad (2.10)$$

eşitlikte;

C : geometrik dizilimin, elektriksel kazancın, siyah cisim emisivitesinin, açıklıklardaki kırınımın (diffraction) ve kaynak büyüklüğü etkisinin belirlediği bir sabit,

$r(\lambda)$: filtreli radyometrenin tayfsal tepkisi,

$\tau(\lambda)$: merceğin geçirgenliği,

$L(\lambda, T)$: Planck kanunu kullanılarak elde edilen T sıcaklığındaki siyah cismin havadaki tayfsal ışımasıdır.

Filtreli radyometre ile yapılan ölçümler sonucunda ötetik sabit noktalarda elde edilen mutlak ergime sıcaklık değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 NPL, LNE-INM/CNAM ve NMIJ tarafından yapılan Co–C, Pd–C, Pt–C ve Ru–C ötetik sabit-nokta hücrelerinin mutlak ergime sıcaklıkları. [3]

Ötetik	NMIJ $T \pm U/K(k = 2)$	NPL $T \pm U/K(k = 2)$	LNE-INM/CNAM $T \pm U/K(k = 2)$
Ru–C	$2227,34 \pm 0,40$	$2227,12 \pm 0,41$	$2226,93 \pm 0,37$
Pt–C	$2011,81 \pm 0,35$	$2011,67 \pm 0,33$	$2011,66 \pm 0,26$
Pd–C	$1765,13 \pm 0,26$	$1765,02 \pm 0,27$	$1764,94 \pm 0,26$
Co–C	$1597,25 \pm 0,22$	$1597,11 \pm 0,23$	$1597,18 \pm 0,21$

2.3.3. Ölçümlerde belirlenen sıcaklık değerleri

Tanım olarak kullanılacak termodinamik sıcaklık ölçümleri için iyi kalitede hücrelerin yapılması gereklidir. Araştırmalar her ne kadar bu aşamaya ulaşmasa da, bu ötetik hücrelerin incelemelerinin bir parçası olarak başlangıç niteliğindeki termodinamik sıcaklık ölçümleri yayınlanmıştır. Yeni hücreler sürekli olarak geliştirilmeye devam etmektedir; üç farklı NMI’da yapılan Co–C, Pd–C, Pt–C ve Ru–C sabit-noktalarının en son termodinamik sıcaklık değerleri [26]de (Çizelge 2.1) verilmiştir. Bunlar arasında NMIJ’in hücreleri sürekli olarak daha iyi tanımlanmış platolara (ergime aralığı ve en temiz ergime-bitişine dayandırılarak), daha iyi tekrarlanabilirliğe ve daha yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir ve mevcut en iyi değerleri temsil etmektedir.

Sadli ve diğerleri [5] , ötetik geçiş sıcaklığı olarak raporlanan sıcaklıkları gözden geçirmiş ve bazı malzemeleri (Co-C, Pd-C, Pt-C ve Re-C) ITS-90 için muhtemel ikincil referans noktaları olarak önermiştir. Önerdikleri sıcaklıklar Çizelge 2.1’deki değerler ile tutarlıdır.

2.3.4. Radyometrik referanslar

Tayfsal ışıınım ve aydınlık ölçekleri artık önde gelen NMI’ların çoğunda, tayfsal

ışınımı doğrudan termodinamik sıcaklığından belirlenen bir yüksek sıcaklık, yüksek emisiviteli siyah cisim kaynağı [27, 28, 29, 30] kullanılarak düzenli olarak oluşturulmaktadır. Mevcut durumda değişken sıcaklıklı siyah cismin termodinamik sıcaklığı filtreli radyometre ile belirlenir. Ötetiklerin radyometrideki ilk ve en açık uygulaması, ölçüm sisteminin performansının doğrulanması için bir referans sağlaması olacaktır.

Filtreli radyometrelerin yüksek doğrulukta kalibrasyonu, pahalı cihazlar gerektiren ve zaman alan bir işlemdir. Ayrıca filtreli radyometrelerin tepe dalgaboyları kayabilir ve tayfsal tepkilerinde (spectral responsivity) aniden yüksek değişimler olabilir. 3000 K civarındaki sıcaklıklardaki yüksek sıcaklık sabit noktalar (TiC-C, ZrC-C) bu değişimlerin gözlenmesi için uygun bir yöntem sağlar ve filtreli radyometrelerin sadece ihtiyaç olduğunda kalibre edilmesini sağlar. Ek olarak, hassas filtreli radyometre kalibrasyonu olmayan laboratuvarlar için, siyah cisimlerinin sıcaklıklarını belirlemek için bir radyasyon termometresi kullanmalarına izin verir.

Birincil seviye (primer) tayfsal aydınlık ölçeklerinin oluşturulması için filtreli radyometrenin kalibrasyonunun doğruluğunun (örneğin) ayda bir kez kontrol edilmesi yeterli olabilir. Bu kontrolde normal değişken sıcaklıklı siyah cisim, ötetik hücre için fırın olarak kullanılarak ötetik geçişin ölçümleri gerçekleştirilir. Alternatif olarak ötetik hücrenin kendisi bir ölçüm gününün başında ergitilebilir, ergime filtreli radyometrenin kalibrasyonu için kullanılır ve sonra hücrenin kendisi, ötetik geçişten 10-20 °C daha sıcak bir değişken sıcaklıklı siyah cisim olarak kullanılabilir. Gün sonunda donma ile gün boyunca cihazın kararlılığı doğrulanmış olur.

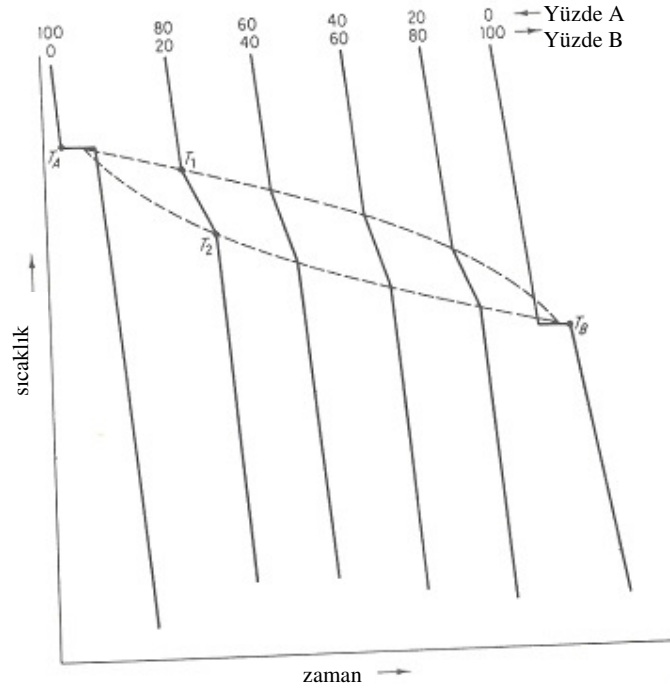
Ötetikleri doğrudan UV primer ölçeğin oluşturulmasında kullanmak da mümkündür. En kısa morötesi dalgaboylarında, değişken sıcaklıklı siyah cisimlerin kararlılığı ve eşdağılımı, primer tayfsal aydınlık ölçeği oluşturulmasında baskın belirsizlik olacaktır. Bunun anlamı 3200 K civarındaki sıcaklıklarda çalışan yüksek eşdağılımlı ve kararlı bir sabit-nokta siyah cisim (ZrC-C veya belki HfC-C) en kısa dalgaboylarındaki tayfsal aydınlık belirsizliğini iyileştirebilir, ancak bunun için uzun platolar veya her monokromatör dalgaboyunda bir ergime gerçekleştirme imkanı gerekecektir.

Filtreli radyometre sıcaklık ölçümünün kararlılığının belirlenmesinde ötetik noktalar kullanılırsa ve filtreli radyometre bir mercek ile beraber kullanılırsa bu durumda küçük radyasyon sıcaklığı hücreleri uygun olacaktır. Ancak filtreli radyometre merceksiz kullanılıyorsa veya hücre, doğrudan tayfsal aydınlık belirlenmesi için kullanılacaksa bu durumda ötetik hücrenin kavitesinin geniş bir açıklığa sahip olması önemlidir. Bu nedenle ölçümbilim enstitüleri büyük kavite açıklıklarına sahip ötetik hücreler ve bu hücrelere uygun fırınlar geliştirmektedir [31, 32].

2.4. Ötetik Noktalar

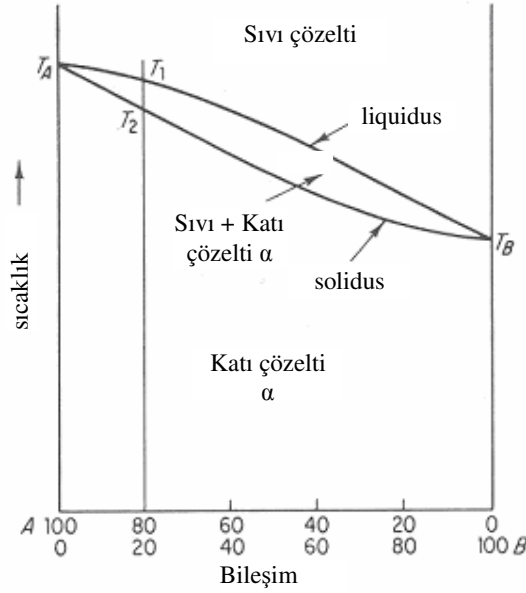
2.4.1. Faz Geçişi Eğrileri

A ve B saf metalleri için donma eğrileri yatay bir çizgi şeklindedir çünkü katılaşmanın başlangıcı ve bitişi sabit bir sıcaklıkta gerçekleşir. Ancak bu iki metalin karışımları için donma eğrilerinde eğimde iki kırılma oluşur. Üstteki kırılma katılaşmanın başladığını gösterir. Katılaşma başlangıcının tüm noktalarını birleştiren bir doğru çizerek ve katılaşma bitişinin tüm noktalarını birleştiren diğer bir doğru çizerek karışımlar için denge diyagramı elde edilir (bkz Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Tamamen çözünebilir bir sistemde farklı alaşımlar için soğuma eğrileri [33]

Katılaşmanın başlangıcını gösteren noktaları birleştirerek elde edilen üstteki çizgiye liquidus çizgisi denirken, katılaşmanın bitişini gösteren noktaları birleştirerek elde edilen çizgiye ise solidus çizgisi denir. Liquidus çizgisinin yukarısındaki alan sıvı çözeltinin tek-fazlı bölgesidir. Benzer şekilde solidus çizgisinin altındaki alan da homojen katının tek-fazlı bölgesidir (Şekil 2.7) [33].



Şekil 2.7 Sıvı ve katı hallerde tamamen çözünebilir iki metalin denge diyagramı [33]

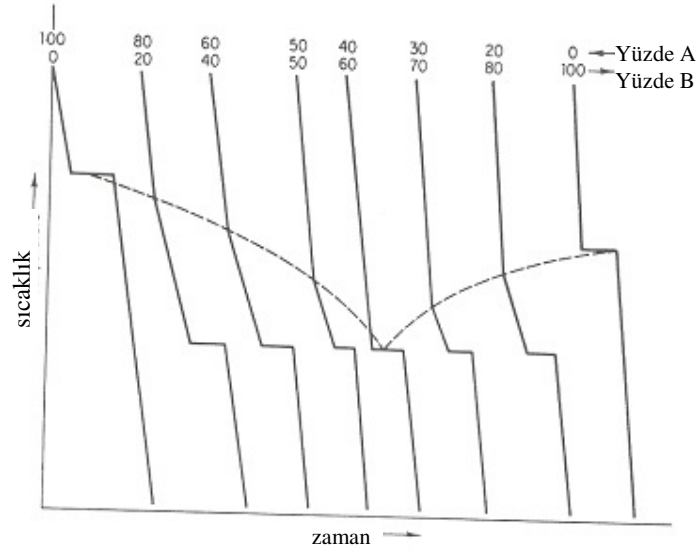
Sıvı halde ve katı halde tamamen çözünebilir iki metal için, Raoult kanunu, saf bir maddenin donma noktasının, ikinci bir madde eklenmesiyle düşeceğini söyler. Bunun için yeter şart, ikinci maddenin sıvı haldeyken saf madde içinde çözülebilmesi ve katı haldeyken çözünmemesidir. Donma noktasındaki düşme miktarı, çözünenin moleküler ağırlığı ile orantılıdır.

2.4.2. Ötetik Nokta

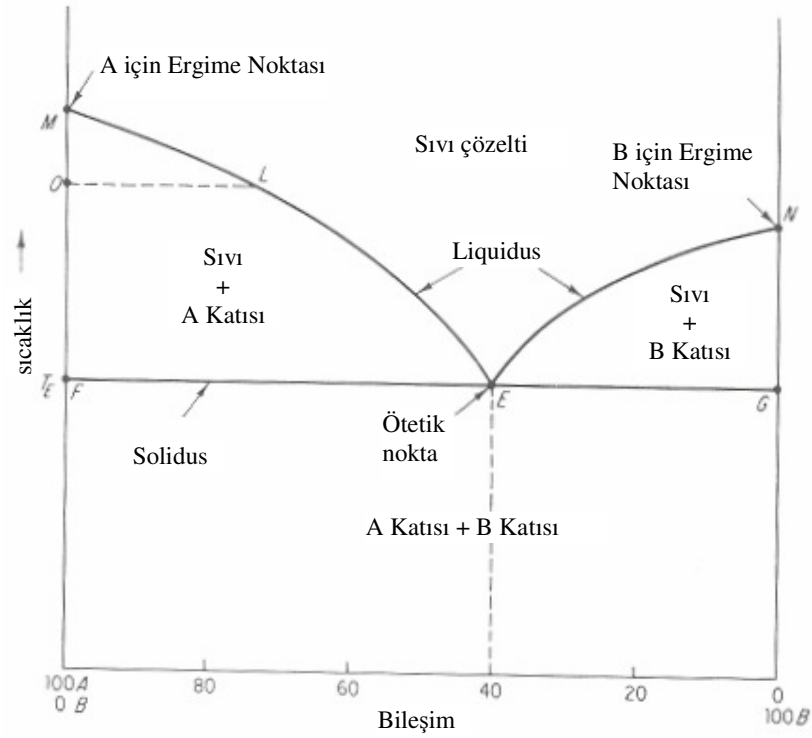
Saf maddelerin ve çeşitli alaşımların doğuma eğrileri Şekil 2.8’de verilmektedir. A malzemesine küçük miktarda B malzemesi eklendiğinde, karışımın donma noktası düşer. B miktarı artırılırsa, donma noktası daha da düşer. İki metal de diğerinin donma noktasını düşürdüğünden, bu donma noktalarını birleştiren çizgi bir noktada minimum değer alır, bu nokta *ötetik noktadır*.

Şekil 2.8, sıcaklığa karşılık bileşim eğrilerine taşındığında şekil 2.9 elde edilir. Şekil 2.9’da T_E ötetik nokta sıcaklığıdır ve ötetik bileşim oranı 40A-60B’dir. Solidus çizgisi saf metallerin ergime noktalarını birleştiren devamlı çizgidir, dolayısıyla solidus çizgisinin tamamı MFGN’dir.

Ötetik oranın solunda kalan karışımlar *hipo-ötetik karışımlardır*, sağ taraftaki kısım ise *hiper-ötetik karışımlardır*.



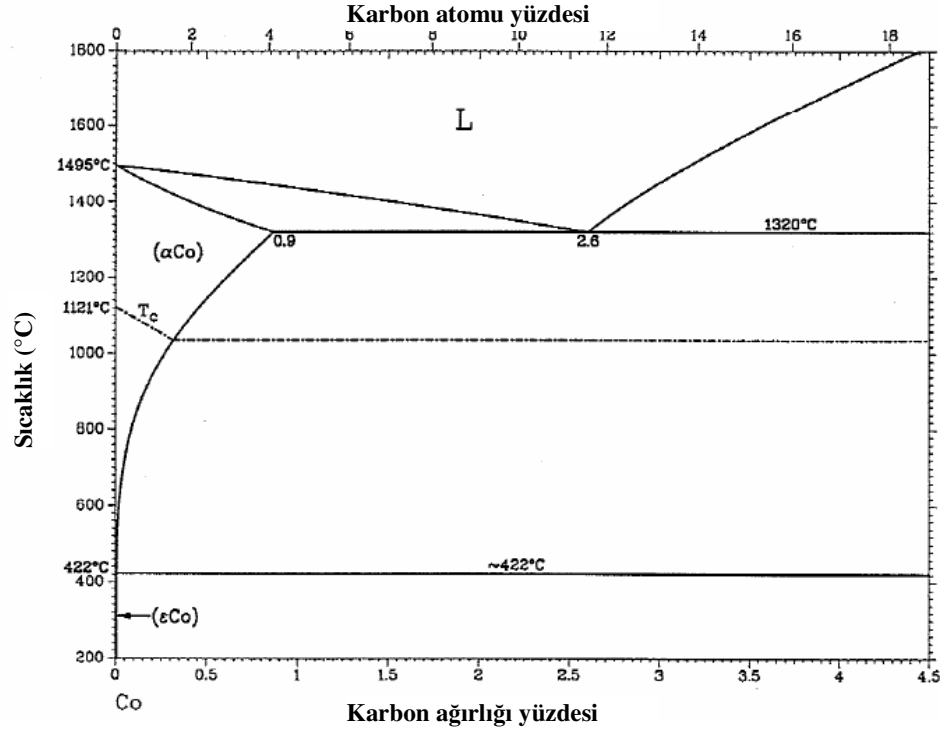
Şekil 2.8 İki metalin karışımları için soğuma eğrileri [33]



Şekil 2.9 Ötetik tipi denge diyagramı [33]

Yukarıda verilen ötetik diyagramında E noktası, liquidus ve solidus çizgilerinin kesişim noktası olduğundan sıvı artık katılaşmaya başlamalıdır, karışım tamamen katılaşana kadar sıcaklık daha fazla düşemez. Dolayısıyla bu sıcaklıkta bir sabit nokta oluşmuş olur [34].

Gerçek bir ötetik karışım için faz diyagramları çok daha karmaşıktır. Şekil 2.10'da Co-C için faz diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.10 Co-C Faz Diyagramı [35]

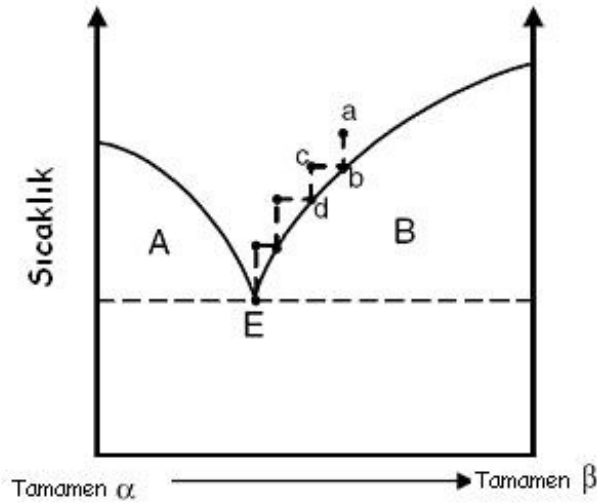
2.4.3. Ötetik Sıcaklık Sabit Noktaları

Bakır sabit noktasından yukarı sıcaklıklarda ergime noktaları olan saf metalleri kirlettiği için grafit yüksek sıcaklıklarda pota malzemesi olarak kullanılamaz. Seramik alternatiflerinin düşük emisivite değerlerine sahip olması bu konuda daha fazla çalışma yapılmasını zorlaştırmaktadır. 1999'da metal-karbon ikili ötetik alaşımları kullanılarak kirlenme probleminin çözülebileceği gösterilmiştir [2].

Yapılan çalışmalara dayanılarak ötetik noktaların, bakır noktasından yukarıda sıcaklık sabit noktaları olarak kullanılması düşünülmüştür. Aslında bakır noktasından yukarıda çok sayıda sabit nokta mevcuttur. Örn: Nikel, demir, paladyum, platin, molibden ve tungsten. Fakat radyasyon termometrelerinin kalibrasyonu için yüksek sıcaklık sabit nokta siyah cisimlerinin kullanılmasındaki en büyük sorun, birbirine uyumlu sabit nokta ve pota malzemelerinin bulunmasıdır. Karbon potalar bir metal sabit nokta malzemesini kirletir. Bu kirlenmeyi önlemek (veya bir ölçüde bundan faydalanmak) için yüksek sıcaklık sabit noktaları olarak saf metaller yerine metal-karbon karışımlarının kullanılması düşünülmüştür.

İkili ötetikler, birbiri içinde katı çözünürlüğü düşük olan iki malzeme arasında gerçekleşir.

Şekil 2.11’de, E ötetik noktasına sahip, iki madde için (α ve β) basitleştirilmiş faz diyagramı gösterilmiştir. Bu durumda α ve β ’nin birbiri içindeki katı çözünürlüğü sıfırdır. X-ekseni bileşim’ (karışımındaki α : β oranı) ve y-ekseni sıcaklığı göstermektedir.



Şekil 2.11 Ötetik oluşturan bir alaşımın temsili faz diyagramı [3]

Diyagram belirli bir sıcaklık ve bileşimde mevcut olan fazları göstermektedir. Kesiksiz çizgiler sıvı çizgisini göstermektedir ve sıvı çizgisinin üst bölgesinde bir sıvı fazı bulunmaktadır. A bölümünde α maddesinin sıvı ve katı karışımı bulunmaktadır, B bölümünde β maddesinin sıvı ve katı karışımı bulunmaktadır. a

noktası ile belirtilen sıcaklık ve bileşimde sıvı olarak başlayan bir alaşım düşünelim. Sistem soğutulursa sistemi belirleyen koordinatlar b'deki sıvı çizgisine ulaşana kadar aşağı hareket eder. Bu noktada β katısı çökelti oluşturmaya başlar. Dolayısıyla sıvı α nisbi miktarında artacaktır, yani sıvı bileşen diyagramda sola hareket eder. Gerçekte, sistem daha da soğuduğunda ve daha fazla β katısı çökeldiğinde geriye kalan sıvının bileşimi, sıvı çizgisini E'ye varana kadar takip eder. E'de, yani ötetik noktada üç faz aynı anda mevcuttur (katı α , katı β ve sıvı). Bu sabit bir noktadır: denge halinde ve sabit basınç altında tek bir sıcaklığı tanımlar. Alaşımın başlangıç bileşimine bağlı olmaksızın bu ötetik sıcaklıkta her zaman bir ergime ve donma olayı olacaktır.

Gerçek bir alaşımda iki maddenin bir miktar katı çözünürlüğü de bulunur; bu da faz diyagramını biraz daha karmaşıktırır. M-C sistemlerde karbonun bir miktarı metal içinde çözünür. Ötetik reaksiyon, metal zengini faz ile karbon arasında gerçekleşir. Karbonun metal içindeki katı çözünürlüğü aşıldığı sürece, ötetik sıcaklık oluşturulacaktır.

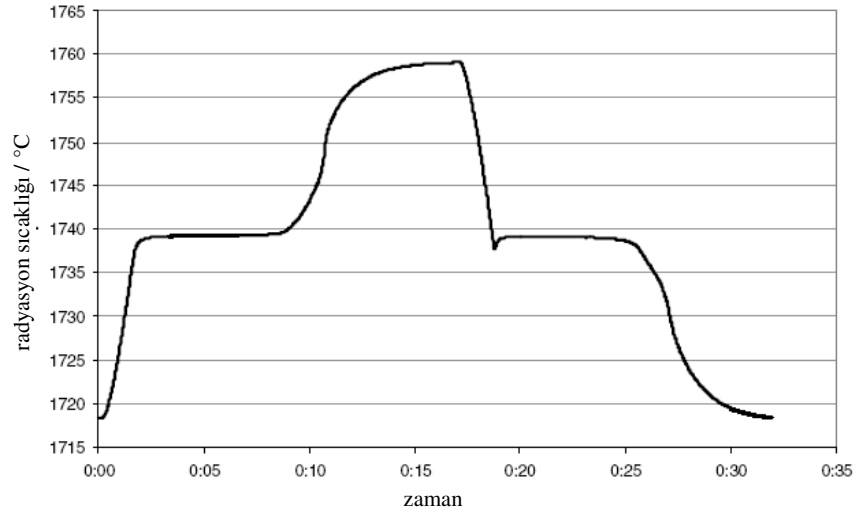
Karbon ile ikili ötetik oluşturan dokuz metal üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu metaller ilgili geçiş sıcaklıkları ile birlikte Çizelge 2.2'de verilmiştir. Metal-karbon ötetiklerindeki karbon oranı nispeten düşük olup, ağırlık yüzdesi olarak Pt-C'deki %1,2'den Fe-C'deki %4,2'ye kadar değişmektedir.

Çizelge 2.2 Metal–karbon ötetikleri ve yaklaşık geçiş sıcaklıkları (nihai değerler henüz belirlenmemiştir). Yayınlanan farklı makalelerde bu değerlerde küçük farklar bulunmaktadır, bu değerler [5] den alınmıştır.

Metal– karbon	Yaklaşık sıcaklık, K	Yaklaşık sıcaklık, °C
Fe–C	1426	1153
Co–C	1597	1324
Ni–C	1602	1329
Pd–C	1765	1492
Rh–C	1930	1657
Pt–C	2011	1738
Ru–C	2227	1954
Ir–C	2564	2291
Re–C	2747	2474

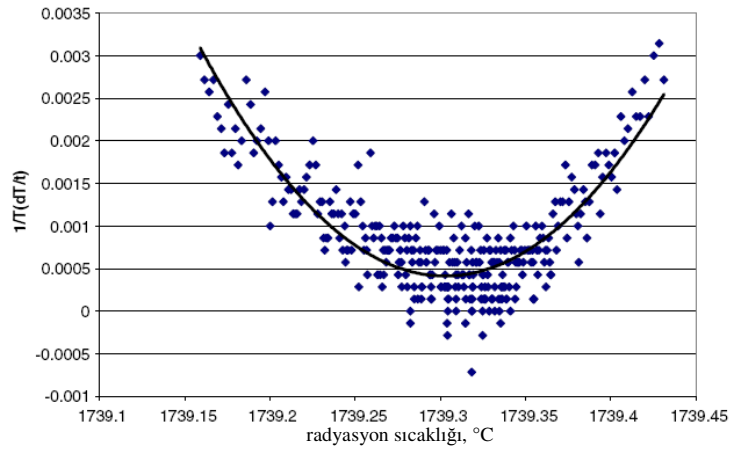
2.4.4. Ötetik Faz Geçiş Platoları

Ötetik ergime ve donma platoları tipik olarak, potanın içine yerleştirildiği fırının sıcaklığının, ötetğin ergime sıcaklığının 20-30 °C altında bir değere yavaşça yükseltilmesiyle başlatılır. Daha sonra fırın sıcaklığı, ergime sıcaklığının üstündeki bir sıcaklığa adım adım veya bir eğimle yükseltilir ve ergime gözlenir. Ergimeden sonra hücre yüksek sıcaklıkta birkaç dakika tutulur ve sonra fırın sıcaklığı donma noktasının altına indirilir ve donma gözlenir. Genellikle hücre donma sıcaklığına tekrar yükselmeden önce bir supercooling olayı yaşanır. Daha çok yüksek sıcaklık fırınlarından görülen fırın sıcaklığındaki yüksek gradyanlarla potanın tamamının geçişi yapması için adımların daha büyük olması gerekmektedir. Pt-C ötetik hücresi için tipik bir çevrim şekil 2.12’de gösterilmiştir. Benzer çevrimler diğer ötetikler için de görülmüştür, ancak daha büyük hücrelerde daha uzun platolar görülmektedir.



Şekil 2.12 Pt–C ötetliği için tipik bir çevrim [3]

Geçiş sıcaklığı sıvı çizgisi noktasıyla, yani son katının da eridiği sıcaklıkla tanımlanmalıdır. Ancak bu noktanın belirlenmesi genelde neredeyse imkansızdır, çünkü fırının etkileri, ergime eğrisinin en son yukarı dönüşünü bükür. Onun yerine metal-karbon ötetiklerinde ergime sıcaklığı tüm yayınlarda, ergime işleminin zamana göre birinci türevinin minimumu olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım pratik olarak uygulanabilir.



Şekil 2.13 Sıcaklığın birinci türevi [3]

Şekil 2.13'te ergime sırasında sıcaklığın zamana göre birinci türevi, sıcaklığa karşı çizilmiştir. Bu fonksiyonun minimumu grafikten belirlenir, bu nokta ötetik ergime sıcaklığını tanımlar veya bu noktalara fonksiyon fit edilerek minimum bulunabilir [3].

Kararlı çalışma koşullarında tek bir ötetik hücrenin geçiş sıcaklıklarının tekrarlanabilirliğini anlamak önemlidir. Ancak bundan sonra farklı hücrelerin tekrar üretilebilirliğini belirlemek ve fırın koşullarındaki, ısıtma ve soğutma hızlarındaki vs. değişmelerin etkisini ölçmek mümkün olacaktır. Bir sabit noktanın ölçülen değişkenliği, ötetik faz geçişi sıcaklığının kendi tekrarlanabilirliğine, ölçüm cihazının kararlılığına ve fırının davranışına bağlı olacaktır. Bu nedenle tekrarlanabilirlik ölçümleri, ötetik faz geçişi sıcaklığının değişkenliğine sadece bir üst sınır oluşturabilir. Genelde daha yakın zamanlarda yapılan hücreler daha iyi tekrarlanabilirliktedir, bunun nedeni de muhtemelen hücrelerinin yapımında daha fazla tecrübe kazanılmış olması ve fırın eşdağılımı gibi bazı noktaların daha iyi anlaşılmış olmasıdır. Mevcut en iyi cihazlarla yapılan en güncel ölçüm verileri, 2747 K'deki Re-C geçişine kadar 20 mK'den daha iyi tekrarlanabilirlik göstermektedir [36].

2.4.5. Malzeme saflığı etkileri

Ötetikler, safsızlıklara aşırı miktarda duyarlıdır. Safsızlıkların etkisini açıklamak için çok sayıda çalışma yapılmıştır [37], ancak üreticinin beyanı güvenilir olmadığından zorluklar yaşanmaktadır. Ayrıca her bir ötetik için etkinin büyüklüğü, mevcut safsızlığın tipine ve ötetik malzemeye bağlıdır.

Ötetik araştırmasının amacı “sabit-noktalar”, yani sıcaklıkları bir fiziksel işlem ile belirlenen kaynaklar geliştirilmesidir:

Bu fiziksel işlem metal ve karbonun ötetik karışımının ergimesi veya donmasıdır. Bu işlem fiziksel olduğundan farklı üreticiler tarafından yapılan hücreler arasında sıcaklık farkı olmamalıdır. Ötetik noktanın gerçek bir “sabit-nokta” olarak kabul

edilip edilemeyeceğini belirlemek için aynı grup tarafından yapılan hücreler arasında ve farklı gruplar tarafından yapılan hücreler arasında karşılaştırmalar yapılmış, farklı büyüklüklerdeki hücrelerin kullanılmasının da değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma sonucuna göre elde edilen veriler Çizelge 2.3'te liste olarak verilmiştir.

Çizelge 2.3 Karşılaştırmaların listesi. [3]

Yayınlanma tarihi	Ötetik	Hücreyi yapan Enstitü	Hücreyi ölçen Enstitü	Fırın	Ergimeler arasındaki fark
2001 [38]	Pd-C	NMIJ, NPL	NMIJ	3-zone	$0,02\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,20\text{ }^{\circ}\text{C}$
2001 [38]	Pt-C	NMIJ, NPL	NMIJ	3-zone	$0,74\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,34\text{ }^{\circ}\text{C}$
2001 [38]	Ir-C	NMIJ, NPL	NMIJ	3-zone	$0,93\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,47\text{ }^{\circ}\text{C}$
2004 [39]	Re-C	NMIJ, BIPM, VNIIOFI	NMIJ, VNIIOFI	BB3200 ve Nagano	$1,0 \pm 0,16\text{ K}$
2004 [39]	TiC-C	NMIJ, BIPM, VNIIOFI	NMIJ, VNIIOFI	BB3200 ve Nagano	$0,27 \pm 0,15\text{ K}$
2004 [40]	Pt-C	NMIJ, BIPM, NPL	NPL, PTB	Thermogauge ve Nagano	$<0,13\text{ }^{\circ}\text{C}$
2004 [40]	Re-C	NMIJ, BIPM, NPL	NPL, PTB	Thermogauge ve Nagano	$<0,24\text{ }^{\circ}\text{C}$
2004 [41]	Co-C	INM, NMIJ, NPL	NPL, PTB	Thermogauge ve Nagano	$<0,12\text{ }^{\circ}\text{C}$
2004 [41]	Pd-C(*)	INM, NMIJ, NPL	NPL, PTB	Thermogauge ve Nagano	$<0,35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,12\text{ }^{\circ}\text{C}$
2004 [41]	Pt-C	INM, NMIJ, NPL	NPL, PTB	Thermogauge ve Nagano	$<0,11\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,10\text{ }^{\circ}\text{C}$
2004 [41]	Ru-C(*)	INM, NMIJ, NPL	NPL, PTB	Thermogauge ve Nagano	$<0,43\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,24\text{ }^{\circ}\text{C}$
2004 [41]	Re-C	INM, NMIJ, NPL	NPL, PTB	Thermogauge ve Nagano	$<0,16\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,24\text{ }^{\circ}\text{C}$
2004 [42]	Re-C	NMIJ, NPL	NMIJ	Nagano	$0,025\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,112\text{ }^{\circ}\text{C}$
2005 [36]	Co-C	NIST, NMIJ	NIST	Thermogauge ve Nagano	$0,073\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,070\text{ }^{\circ}\text{C}$
2005 [36]	Pt-C(*)	NIST, NMIJ	NIST	Thermogauge ve Nagano	$0,268\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,110\text{ }^{\circ}\text{C}$
2005 [36]	Re-C	NIST, NMIJ	NIST	Thermogauge ve Nagano	$0,093\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,210\text{ }^{\circ}\text{C}$

(*) işaretli karşılaştırmalarda en azından bazı metallerde safsızlığın yetersiz olduğu düşünülmektedir.

2.4.6. Isıl çift ölçümleri

Isıl çiftler, endüstriyel süreçlerin gözlenmesinde ve kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Isıl çiftler genellikle sabit noktalar karşısında kalibre edilmiş bir standart ile karşılaştırılarak kalibre edilir. Bakır noktasının yukarıdaki sıcaklıklar için, R tipi ve S tipi ısı çiftler paladyum ergime noktasında (1555 °C) tel-köprüsü (wire-bridge) yöntemi kullanılarak ve B tipi ısı çiftler ise platin tel-köprüsü (1768 °C) kullanılarak kalibre edilebilir. Bu kalibrasyon yöntemleri tahribatlı olmasının yanı sıra büyük belirsizliklere neden olur: Örneğin 1500 °C’de $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Ayrıca yeni Pt/Pd ısı çiftler bakır sabit noktasının yukarıdaki hiçbir sabit-noktada kalibre edilememektedir.

Ötetik sabit-noktalar sayesinde yüksek sıcaklık ısı çiftlerinin kalibrasyonun geliştirilmesi ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi gerçekleştirilebilir [43]. 2300 °C’ye kadar olan sıcaklıklar için W-Re ısı çiftleri kullanılır ve bunlar da sadece kendi sıcaklık aralıklarının üst sınırında M-C veya MC-C ötetik sabit noktaları kullanılarak kalibre edilebilir.

Isılçift ölçümleri için yapılan ötetik hücreler de radyasyon sıcaklık ölçeği için hazırlanan hücrelere benzer tasarıma sahiptir, ancak genelde radyasyon sıcaklığı için yapılanlardan daha büyüktür ve kavitenin yerini termometre kuyusu alır. Isılçiftlerle ötetik faz geçişlerini ölçerken bazı ilave konular dikkate alınmalıdır; örneğin ısı çiftin kuyu içindeki daldırma derinliği önemlidir [44]. Ayrıca 1500 °C’nin yukarısında ısı çiftin grafit ile reaksiyona girmesini engellemek için kuyu içine bir kılıf yerleştirilir. Bu kılıf, yüksek sıcaklıklarda grafit ortamı içinde kimyasal ve fiziksel olarak kararlı kalabilmelidir. Argon atmosferinde W-Re ısı çiftler için farklı kılıf malzemelerinin uygunluğu üzerine Morice diğerleri [45, 46] tarafından kapsamlı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. W-Re ısı çifti için 1750 °C’de ZrO₂ gömlek içinde bir Mo kılıfın uygun olduğu belirlenmiştir, ancak 1950 °C’de bir Ta kılıf kullanılmalıdır ve sabit nokta termometre kuyusu içine yüksek saflıkta grafit gömlek yerleştirilmelidir.

Bugüne kadar çeşitli ötetik sabit noktalarda ısı çift ölçümleri gerçekleştirilmiştir: Fe-C [47, 48, 49] , Co-C [50, 44, 47, 49, 51], Ni-C[44, 52, 48, 51] , Pd-C [44, 48], Pt-C [44, 53] ve Ru-C [44]. Sonuçlar farklı ısı çiftlerle ölçülen yüksek tekrarlanabilirlikte platolar vermiştir, bu da hem hücrenin hem de ısı çiftin tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Gerçekten de üç farklı fırın içinde

yapılan Co-C hücresi ölçümleri [50], üç fırının da belirgin şekilde farklı termal eşdağılımı olmasına rağmen mükemmel tekrarlanabilirlik (~ 70 mK) vermiştir. Ötetiklerin fırın eşdağılımına olan duyarlılığı dikkate alındığında bu sonuçlar şaşırtıcıdır ve ötetik sabit-noktaların ısılıçift kalibrasyonunda kullanılması için ümit vericidir. Ötetik geçiş sıcaklığının belirlenmesinin genişletilmiş belirsizliği 0,28 K'dır, belirsizliğin büyük kısmı ısılıçiftin kararlılığından ve homojenliğinden gelmektedir. ısılıçift kalibrasyonu için kullanılacak hücrelerin sıcaklığı, yakın gelecekte radyometrik ölçümlerle belirlenecektir ve buna yardımcı olmak için iki teknikle de ölçülebilecek bir hücre tasarlanmıştır [54]. Ancak uzun dönemde, sıcaklık tekrar üretilebilirliği konusu başarılı bir şekilde çözüme kavuşturulduğunda hücrelerin bilinen ve atanan bir sıcaklığı olacaktır, bu durumda radyometrik ölçümlere gerek kalmayacaktır.

Mevcut durumda ötetiklerin yapımı zaman alan ve pahalı bir işlemdir, 10 ila 20 arası ergime-donma çevrimi ve pahalı, saf metallerin kullanılmasını gerektirir; ek olarak hücrelerin kırılması da hala çok yaygın olarak görülebilmektedir. Ötetik hücreler endüstride yaygın olarak kullanılacaksa bu hücrelerin yapımı için daha sağlam (robust) ve uzun bir yöntem gerekecektir. Yamada ve Bloembergen [55, 56] hiper-ötetik sabit-noktalar (yani karbon fazlası içeren sabit noktalar) geliştirmişlerdir. Fazla miktarda karbon kullanılarak ötetik yapıldığında içinde pek çok boşluk olan porous bir yapı oluşmaktadır. Ergime ve donma çevrimleri tekrarlanırsa bile bu boşluklar yerinde kalmaktadır. Ortaya çıkan eş-dağılımsız (non-uniform) ısı akışı, plato kalitesini etkileyebilir. Bu nedenle normalde hipo-ötetik bileşim ile hücreler yapılarak bu boşlukların oluşması engellenir. Ancak karbon fazlası ile yapılan hücrelerde, alaşımın dış duvarlardan uzakta ve kavite etrafında büzüşmesini sağlayacak şekilde dolumu ayarlamak mümkündür. Bu durumda ötetğin ısı genleşmesi dış duvarlara basınç yapmayacağından bu hücreler çok dayanıklı olacaktır. Ayrıca ötetik, iç kaviteyi çevrelediğinden hücreyi doldurmak için ilave toz eklemeye gerek yoktur. Bu durumda hücre tek bir dolum ile yapılır, bu sayede hem gereken pahalı malzemenin miktarı hem de yapım için harcanan zaman azaltılmış olur. İlk çalışmalar [55, 56] bu hiper-ötetik hücre geçişlerinin sıcaklıklarının beklenenden daha düşük olduğunu bildirmektedir; ancak daha yakın zamandaki ölçümler daha yüksek saflıktaki dolum malzemeleri kullanıldığında “normal” ötetik geçiş sıcaklıklarının elde edilebileceğini göstermektedir [57]. Dolayısıyla bu hücreler

endüstriyel kullanıcılarda karşılaştırmalar için ikincil referanslar olarak kullanılma potansiyelini taşımaktadır.

2.4.7. 20XX Ölçeği'nde Ötetikler

Ötetik sabit noktalar ölçümbilim enstitüleri arasında yakın zamanda üzerinde çalışılmaya başlanan ve aktif bir konudur. 2010'lu yıllarda yeniden tanımlanacak olan Uluslararası Sıcaklık Ölçeği tanımları içine ötetik sabit noktaların da yerleştirilmesi beklenmektedir. Endüstriyel uygulamalar açısından da yüksek sıcaklıktaki ölçümlerin iyileştirilmesinde katkıları olacaktır.

Ötetikler, ITS-90, ITS-XX olarak değiştirildiğinde mevcut Uluslararası Sıcaklık Ölçeğinin yüksek sıcaklık kısmını yeniden tanımlamakta kullanılacaktır. Uluslararası Ölçü ve Ağırlıklar Bürosu'nun (BIPM) Sıcaklık komitesi olan CCT'nin 5. Çalışma Grubu (WG5) bu tanımlama için bir plan geliştirmiştir [58]. Bakır noktasından ekstrapole etmek yerine, sıcaklıklar şu anki tanımlayıcı sabit noktalardan biri ile bir veya daha fazla ötetik sabit-noktalar arasında interpolate edilecektir. Radyometrideki gelişmeler termodinamik sıcaklıkların doğrudan belirlenebileceğini göstermektedir ve belki de uzun dönemde şu anki şekliyle tanımlanmış bir yüksek sıcaklık ölçeğine olan ihtiyacı ortadan kaldırılabılır. ITS-XX'i tanımlamak için mevcut ötetik sabit noktaların bir alt-kümesini bu ölçeğin tanımlayıcı sabit noktaları olarak seçmek gerekecektir. Bunun için kaç tane sabit nokta gerekeceğine dair teorik analizler gerçekleştirilmiştir [59, 60, 61, 62].

Platin direnç termometrelerle oluşturulan sıcaklık ölçeği bölgesinde, sıcaklıklar, termometre için ampirik olarak belirlenen bir sıcaklık duyarlılığı eğrisinin interpolate edilmesi ile belirlenir. Ötetikler, benzer bir yöntemin radyasyon termometreleri için kullanılmasına izin verecektir.

Radyasyon termometresinin özellikleri ne kadar iyi bilinirse, o kadar az sabit-nokta gerekecektir. Bu, bir dizi “taslak” ile açıklanabilir. $n=0$ durumu, (Kelvin'i tanımlayan suyun üçlü noktası haricinde) hiçbir sabit noktanın olmadığı durumu temsil eder, burada, bilinmeyen bir sıcaklığı doğrudan ve termodinamik olarak belirlemek için

radyasyon termometresinin (filtreli radyometre) mutlak tayfsal tepkisi tam olarak bilinmelidir. Mevcut ITS-90, $n=1$ durumunun bir örneğidir, burada tek bir sabit nokta, gümüş, altın veya bakır noktası, bulunur. $n=1$ durumunda göreceli tayfsal tepki bilinmelidir, ve diğer şeylerin yanı sıra termometrenin geometrisine de bağlı olarak mutlak düzey, tek bir sabit nokta kullanılarak belirlenebilir. $n=2$ ve $n=3$ durumlarında sırasıyla iki ve üç sabit nokta kullanılır.

$n=1$ durumu için bakır noktasının yerini bir ötetik sabit nokta da alabilir. Bu şekilde yüksek sıcaklıklarda doğruluk artırılmış olacaktır. $n \geq 3$ durumları için tayfsal tepkinin belirlenmesi de gerekli değildir, fakat tanımlayıcı sabit noktalardan daha küçük veya yüksek sıcaklıklar için (ekstrapolasyon bölgesi) belirsizlikler çok hızlı şekilde artar. Bloembergen ve diğerleri [60] önce $n=2$ durumunu en iyi durum olarak önerdiler. Bu yöntemde bir merkez dalgaboyuna göreceli olarak tayfsal tepki eğrisinin şeklinin belirlenmesi ve sonra da iki sabit noktanın ölçümünden merkez dalgaboyunun belirlenmesi önerilmiştir. Saunders ve White [62] bu durum üzerinde bir interpolasyon eşitliği kullanarak değişiklik yaptılar, daha sonra bu metot daha da geliştirildi [59]. $n=2$ durumunun bu şekilde kullanıldığında, ölçekle ilişkilendirilen en düşük belirsizliği ($n=1$ ve $n=3$ 'ün ikisinden de daha iyi) verdiğini gösterdiler.

Bu analizler, iki sabit nokta ile hem interpolasyon hem de ekstrapolasyon kullanarak düşük belirsizlikte bir ölçeğin nasıl oluşturulabileceğini göstermektedir.

2.4.8. Ötetik Noktaların Endüstriyel Uygulamaları

Yüksek sıcaklıkların doğru olarak ölçülmesi için artan bir endüstriyel talep bulunmaktadır. Bu ihtiyaç, motor ve fren aksamı, ısı kalkanları ve CC kompozitleri gibi uç uygulamalar için yüksek sıcaklık malzemelerin üretiminden gelmektedir. Endüstriyel kullanıcılar çok nadir olarak izlenebilirliklerini doğrudan Ölçümbilim Enstitüleri'nden temin eder, onun yerine Ölçümbilim Enstitüleri'ne izlenebilir olan ikinci seviye kalibrasyon laboratuvarlarından veya termometre üreticilerinden izlenebilirlik alırlar. Kalibrasyon zincirinin her adımında belirsizliğin artması nedeniyle Ölçümbilim Enstitüleri'nde yapılan ölçümler endüstride yapılanlardan daha yüksek doğrulukta olmalıdır. Bunun anlamı Ölçümbilim Enstitüleri'nde

oluşturulan bir yeni ITS-XX’de ötetiklerin kullanılması, endüstride yapılan ölçümleri de iyileştirecektir. Ancak tetikler ikincil kalibrasyon laboratuvarlarında ve doğrudan endüstride kullanıldığında daha bk bir iyileştirme sağlanabilir.

Mevcut durumda yüksek sıcaklıklarda, lmbilim Enstitüleri’nden ikinci seviye kalibrasyon laboratuvarına aktarım, bir transfer standardı radyasyon termometresinin kalibrasyonu ile sağlanmaktadır. Laboratuvarda bir ötetik hresi olması halinde bu hücre kullanılarak herhangi bir dalgaboyundaki bir radyasyon termometresinin kalibrasyonu doğrudan kontrol edilebilir ve taşıma sırasında çıkışta oluşabilecek bilinmeyen değişmeler veya kayma riski engellenebilir ve termometrenin lmbilim Enstitüleri’nde düzenli olarak kalibre edilmesi ihtiyaı ortadan kaldırılabilir.

NMIJ (Japonya lmbilim Enstitüsü), Japonya’nın ikincil kalibrasyon laboratuvarlarına Cu, Re-C ve Pt-C hücreleri sağlamak için bir program başlatmıştır, bu şekilde uygun bir yüksek sıcaklık fırınları olması şartıyla ikinci seviye laboratuvarlar kendi lklerini doğrudan oluşturabileceklerdir. Benzer şekilde NLP (İngiltere lmbilim Enstitüsü) de bir cihaz üreticisine bir Co-C hresi temin etmiştir. lmbilim Enstitüleri bu kaynaklar hakkında deneyim kazandığça endüstriyel müşterilere geniş bir kaynak yelpazesi temin etmek daha da muhtemel olacaktır. Ek olarak bazı endüstriyel üreticilerin kendileri de M-C sabit nokta yapımı üzerine deneyler yapmaktadır [63].

tetikler, ısıiftlerin endüstriyel üreticileri, kullanıcıları ve kalibratörleri için de özellikle önemli olacaktır. Mevcut durumda ısıiftlerin yüksek sıcaklık kalibrasyonu için (1500 C’de) lmbilim Enstitüleri’nin belirsizlikleri 1,5 C civarındadır. Bazı ikinci seviye kalibrasyon laboratuvarları için belirsizlikler (1500 C’de) 10 C’ye kadar çıkabilmektedir [43]. Bu kalibrasyon laboratuvarlarında ötetik hücreleri kullanılarak ısıift kalibrasyonları iyileştirilebilir, belirsizlikler düşürülebilir ve sensörlerin performansı daha detaylı olarak incelenebilir.

3. DENEYSEL KISIM

Tez çalışmasının deneysel kısmında ilk olarak Co-C ötetik noktasının yapımı tekniği üzerinde durulacaktır. Bu bölümde ötetik hücre dolum işlemleri ve dolum düzeneği anlatılacaktır.

İkinci kısımda, yapılan ötetik hücrelerin karakterizasyonu aşamalarında kullanılan cihazlar tanıtıldıktan sonra fırının sıcaklık dağılımını iyileştirmek amacıyla gerçekleştirilen halka direnç ölçümleri, fırın sıcaklık dağılımı ölçümleri, referans radyasyon termometresi ile ITS-90 ölçeğinin oluşturulması, detektör kafalarının tayfsal tepki ölçümleri ve ölçüm sonuçlarının fırın parametrelerine ve diğer etkilere duyarlılığı açıklanacaktır. Sonrasında Co-C ötetik noktaları üzerinde radyasyon termometresi ile gerçekleştirilen ölçümlerin kısa dönem tekrarlanabilirlik ve uzun dönem tekrar üretilebilirlik sonuçları tartışılacaktır.

Üçüncü kısımda bir termodinamik sıcaklık belirleme yöntemi olarak, iki farklı dalgaboyunda ötetik nokta ve bakır donma noktası siyah cisim hücrelerinin plato ölçüm değerlerini kullanarak sıcaklık tayini yapan Çift Dalgaboyu Yöntemi ve bu yöntemle elde edilen sonuçlar üzerinde durulacaktır.

3.1. Ötetik Nokta Yapımı

Ötetik hücre dolumu, BB3500 Yüksek Sıcaklık Siyah Cisim kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklık siyah cisim kaynağı BB3500, pirografit halkalardan oluşan bir ısıtıcıya sahiptir. Argon atmosferince çalışan ve sürekli su soğutmasına ihtiyaç duyulan bu kaynak ile 3500 K sıcaklıklara kadar ulaşılması mümkündür.

Dolumlar sırasında BB3500 dikey çalıştırılırken, kapak kapatma aşamasında ve sonrasındaki plato ve karakterizasyon ölçümlerinde yatay konfigürasyonda çalıştırılmaktadır. Sabit nokta doldurma ve ölçüm işlemleri vakum ortamda yapıldığı için, sisteme bağlı bir vakum pompası bulunmaktadır.

3.1.1 Ötetik hücre dolum işlemleri

Dolum işlemi grafit hücrenin içine Karbon ve Kobalt tozlarının belirli oranda eklenerek argon ortamında karışımın hazırlanması ile başlar. Bu aşama için içerisi önce vakumlanıp sonra argon gönderilen, hücre yapımında kullanılacak olan tozların yabancı maddelerle etkileşimini en aza indiren kapalı bir ortam (glove-box) kullanılır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Ötetik nokta dolum ortamı

Doldurma işlemi için kullanılan metal tozları Alfa Aesar (A Johnson Matthey Company). Firmasından alınmıştır. Alınan kobaltın safsızlığı % 99,998 iken grafitin safsızlığı %99,9999 dur ve grafit tozunun tane iriliği hakkında bilgi veren mesh değeri 200'dür.

Ötetik sabit nokta elde edebilmek için karışım metallerinden belli oranda kullanmak gerekmektedir. Bu oranı gösteren faz diyagramları bulunmaktadır. Hangi malzemeler kullanılıyorsa onlara uygun diyagramlar okunarak kullanılacak oran belirlenmelidir. Bu bilgilendirme ışığında kobalt karbon ötetik alaşımı için kullanacağımız orana göre toplam 30 gramlık kobalt karbon karışımında %1,8 kobalt bulunmaktadır.

Doluma başlamadan önce yapılması gereken diğer bir hazırlık da BB3500 siyah cismini yatay konumdan dik konuma getirmektir. Doldurma işlemi dik olarak (Şekil 3.2), metalin eriyerek yukarıdan aşağıya akması sayesinde gerçekleştirilmektedir. Doldurma sırasında dikkat edilmesi gereken bir durum da fırının üst tarafının daha sıcak alt tarafının daha soğuk olmasını sağlamak, böylelikle üstte eriyen karışımın alta doğru akmasını sağlamaktır.



Şekil 3.2 BB3500 dik konumda

Dolumlar, argon atmosferinde glove-box (eldivenli kutu) (Şekil 3.3) içinde gerçekleştirilmiştir. Dolum sırasında ötetik karışıma hiper-ötetik miktarda (ötetik için olması gerekenden biraz daha az grafit tozu) grafit eklenir. Eksik karbon, hücrenin iç duvarlarından ve içindeki grafit gömlekten, ergime/donmalar sırasında alınır.

Grafit potaya dolum sırasında yine grafitten yapılan bir huni (funnel) vidalanır. Grafit pota içerisine konan metal+grafit toz karışımı ergime/donma sonrasında hacminin %10'una kadar ineceğinden potanın doldurulması uzun sürecektir. Bu nedenle üzerine bir huni eklenerek potaya daha fazla miktarda toz konulması sağlanır. Grafit gömlek pota içinde 1 mm kalınlıkta bir silindir olup, potanın duvarı ile temas halindedir. Potanın ergime/donmalar sırasında kırılmaya karşı direncini artırır ve hiper-özetik karışımın özetik karışıma dönmesi için alacağı grafit için kaynak görevi görür.



Şekil 3.3 Glove-box (eldivenli kutu)

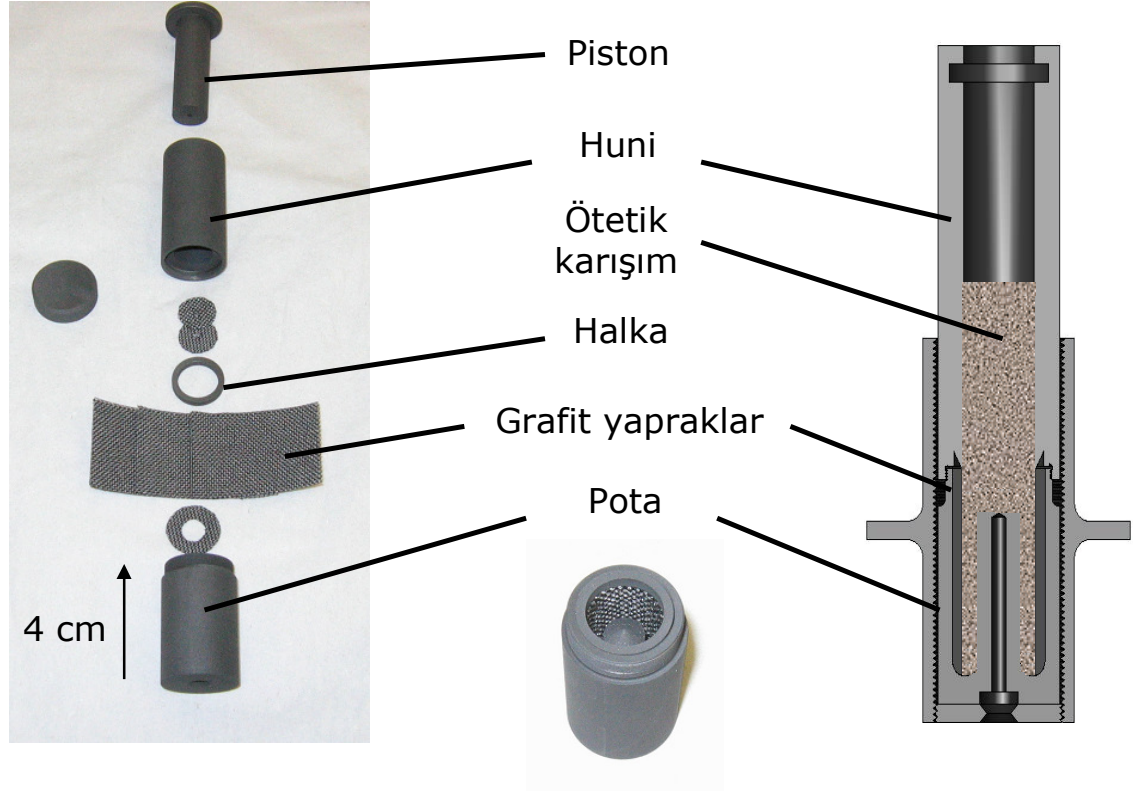
Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama Co-C özetik hücresinin doldurulması, ikinci aşama ise plato (karakterizasyon) ölçümleridir.

Dolum sürecinde kullanılan elemanların tamamı şekil 3.4 ve 3.5'te görülmektedir.



Şekil 3.4 Sabit nokta hücre tasarımı

Ayrı görünüş



Şekil 3.5 Hücre parçaları

Grafit parçalar dolum için kullanılmaya başlanmadan önce, kirliliklerinden arındırmak için tüm parçalar BB3500 fırınına yerleştirilerek Co-C ötetik sabit noktasının yaklaşık 200 °C üzerindeki sıcaklık değerlerinde ısıtılmışlardır.

Pota için R-550 tipi, 1,83 gr/cm³ yoğunlukta, 20-ppm yüksek saflıkta grafit kullanılmıştır. Pota 3 mm aperture çapına, 31 mm kavite uzunluğuna sahiptir, kavitenin duvar kalınlığı 3 mm'dir. Dolum sırasında potanın kırılmasını önlemek için iç silindir kullanılmaktadır.

Dolum işlemine başlamadan önce BB3500 siyah cisim konumu yataydan dikey konuma getirilir. Üretici tarafından verilen talimatlara uygun olarak fırının su bağlantıları değiştirilir.

Dolum işlemine başlamadan önce tüm hücre parçaları fırın içerisine yerleştirilir, metallerin kirlenmesini önlemek için fırın Co-C ötetik sıcaklığından 200 °C yukarıya kadar ısıtılır ve tekrar soğutulur.

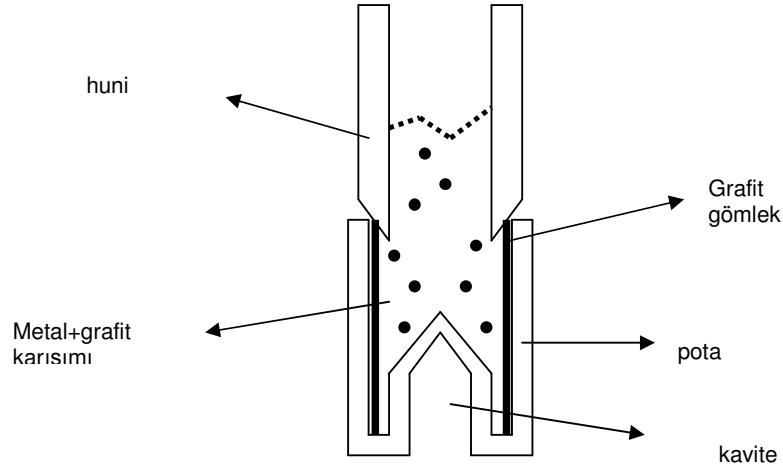
Dolum işleminde kullanılan metal tozları Alfa Aesar'dan (Johnson Matthey Şirketleri) temin edilmiştir. Kobalt tozu saflığı %99,998 ve 200 mesh için Grafit Tozu saflığı % 99,9999'dur.

Ötetik nokta için kobalt tozu ve grafit tozu yaklaşık %2,5'lik hipo-ötetik karışım olarak karıştırılır. Bu amaç için 0,63 gr grafit tozu ve 25 gr kobalt tozu karıştırılır (%97,5667 Kobalt) ve pota, argon atmosferi altında karışım ile doldurulur. Ötetik karışıma ulaşmak için gereken grafit iç silindir halkadan ya da duvarların içlerinden tamamlanır. Bunun tersi durumda yani grafit miktarı, ötetik oranından fazla verildiğinde ise grafit çok sert bir tabaka oluşturmakta ve ötetik orana geçiş olmamaktadır. Normalde %2'lik Karbon eklenmesi gerekirken, %1 ekleme yeterli olmaktadır.

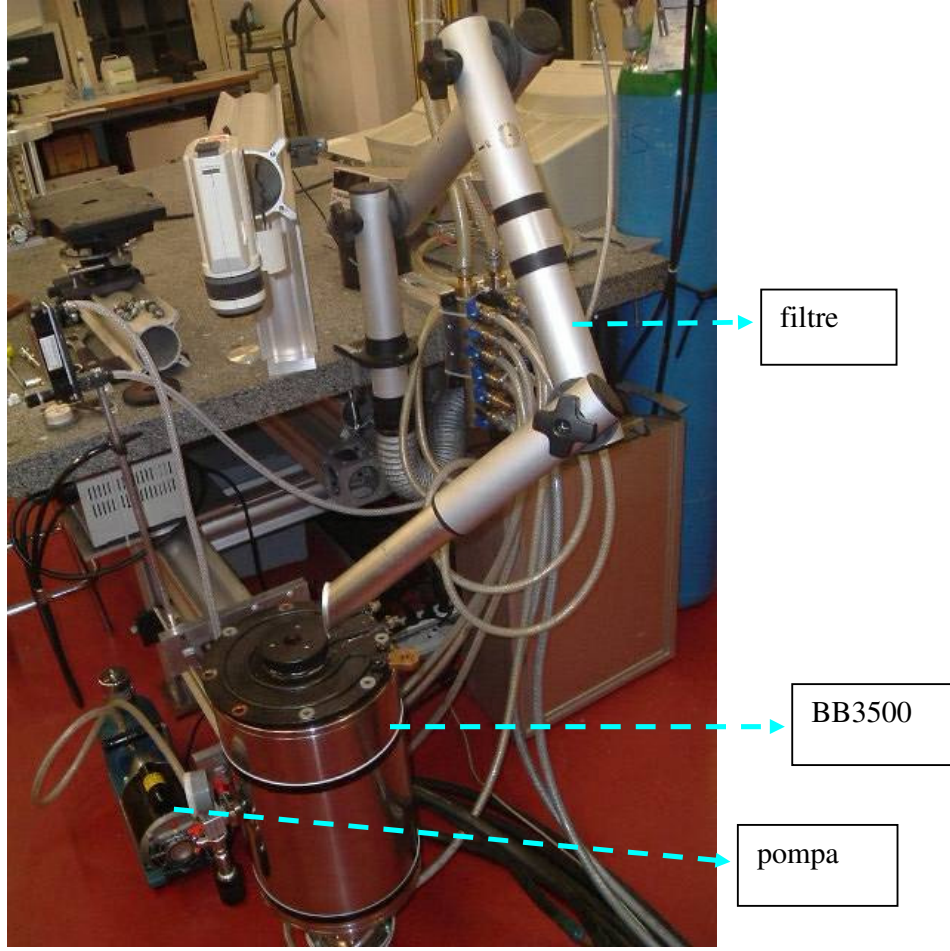
Dolum işlemi için başlangıçta yaklaşık 11,15 gr Co-C tozu karışımı pota içine konur ve pota fırın içerisine yerleştirilir. Bu aşamada pota içinde toz bulunduğundan tozların saçılmasını önlemek için fırının vakum valfi açılırken dikkatli ve yavaş olunmalıdır.

3.1.2. Grafit pota dolum düzeneği

Ötetik hücre dolumu sırasında grafit hücrenin üst kısmına yine grafitten imale edilen huni vidalanır. Huni+hücre yapısı (Şekil 3.6) glove-box içine alınarak metal+grafit tozu (ötetik) karışımı eklenir. Daha sonra dolu haldeki huni+hücre, dik konumdaki fırın içerisine (Şekil 3.7) yerleştirilir. Ergime, donma, tekrar toz karışım ekleme, ergime, donma... döngüsü başlatılır. Toz karışım ekleme işlemi her defasında glove-box (Şekil 3.8) içinde gerçekleştirilir.



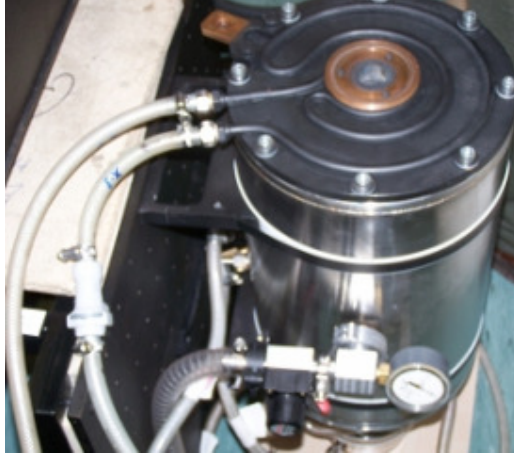
Şekil 3.6 Ötetik nokta dolum düzeneği



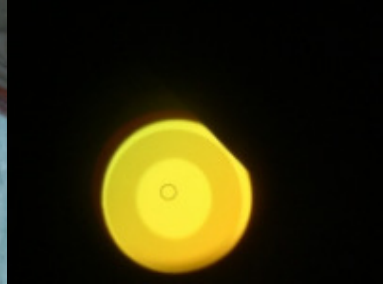
Şekil 3.7 Dolum düzeneği



Şekil 3.8 Glove-box (eldivenli kutu), tozlar doldurulurken kullanılır



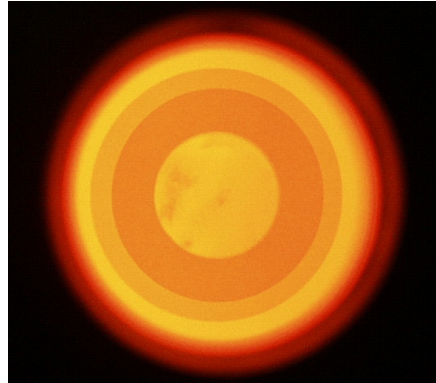
Şekil 3.9 Dikey konumda BB



Şekil 3.10 BB tepesinden görünüm

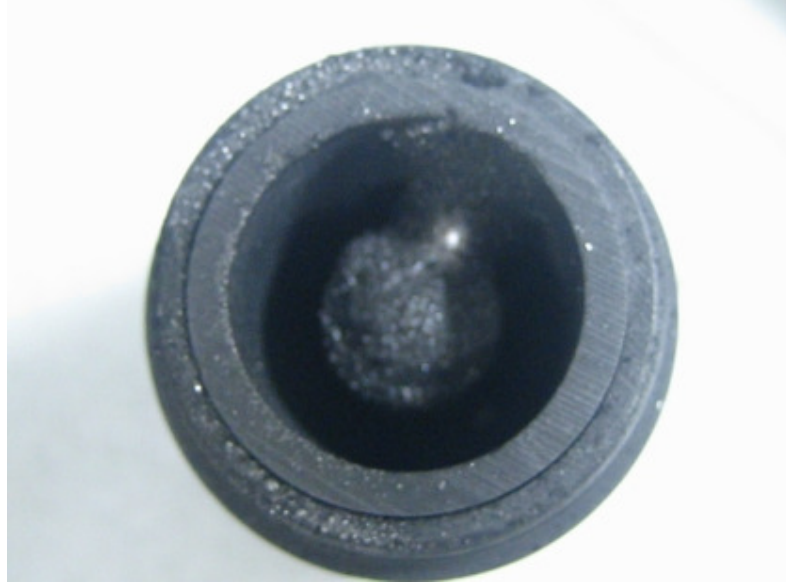
Dolum sırasında fırının güç kaynağı önce yüksek bir akım değerine (~180-190 A) ayarlanarak ilk ısınma aşamaları hızlı geçilir. Pota içerisindeki karışımın sıcaklığı yukarıya yerleştirilen ve potaya/karışıma odaklanan bir radyasyon termometresi (Mikron M190Q, 1 HV lens ile) ile kontrol edilir. Bu termometre kesin sonuçlar vermese de ergimenin yaklaşık olarak ne zaman başlayacağını tahmin etmek için yararlı olacaktır. Ötetik sıcaklığa yaklaşıldığında (~50 °C aşağıda) fırın akımı 140 A'e düşürülür.

Dik konumdaki fırına (Şekil 3.9) radyasyon termometresiyle tepeden bakılarak sıcaklık tayini yapılır (Şekil 3.10). Bu sırada ergime başladığında siyah adacıkların hareket ettiğini görmek mümkün olur (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 Ergime noktasındaki görünüş

İlk dolum aşaması sonrasında hücre aşağıda Şekil 3.12’de gösterilmiştir:



Şekil 3.12 İlk dolum aşaması sonrasında hücre

Görüldüğü gibi, huni yardımıyla normal iç hacminin neredeyse iki katı kadar toz eklenen hücrede, ergime-donma işlemi sonrasında donmuş karışımın kapladığı hacim iç hacmin yaklaşık dörtte biri kadardır. Tozdan katı hale geçerken bu hacim düşmesi nedeniyle dolum işlemi pek çok adımda tamamlanmaktadır.

İkinci dolum için potaya 12,46 gram Co-C karışımı eklenmiştir. Pota daha sonra tekrar fırın içine yerleştirilip ısıtma, ergime, donma ve soğutma aşamalarından geçirilmiştir.



Şekil 3.13 Üçüncü dolum sonrasında hücre

Hücrenin tamamının dolması için aynı işlem 5-6 kez tekrarlanır. 3. dolum öncesinde karışımın renginin biraz fazla karardığı gözlenince, bu sefer 1,75 gr Co-C karışımı ve 4,82 gr saf kobalt eklenmiştir. Üçüncü dolum sonrasında hücre Şekil 3.13'te görülmektedir.



Şekil 3.14 Taşan kısım

Başka bir hücre dolumunda (Şekil 3.14) hücrede taşma olayı gözlenmiştir. Böyle bir durum olduğunda, yani Co-C karışımı hücre dışına taşıdığına, kesilebiliyorsa fazlalık kısım kesilmektedir. Tekrar toz karışım eklenerek ergime sırasında üstten

grafit bir çubuk ile bastırılarak, içerideki hava kabarcıkları alınmakta ve karışım sıkıştırılmaktadır.

Şekilde de görülebileceği gibi karışımın rengi fazlasıyla koyu kalmıştır, bu da grafit fazlalığı olduğu anlamına gelmektedir. Dolayısıyla 4. dolumda sadece 5,22 gr saf kobalt eklenmiştir. Eklenen kobalt tozunu aşağıda Şekil 3.15'te görebilirsiniz:



Şekil 3.15 Hücrenin son dolum aşaması

Prosedürün bu adımında, fırın tekrar yatay konuma alınmış ve ergime bu konumda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla siyah cisim ve su girişleri başlangıç konumuna geri getirilmiştir. Fırın içine yerleştirilmeden önce hücrenin kapağı kapatılmıştır. Bu aşamada hücrede ergime ve donma gerçekleşirken eklenen kobalt tozunun da ergiyeceği ve hücrenin kapağına yapışarak hücrenin bir daha açılmayacak şekilde kapanacağı beklenmektedir.

Bu aşamada hücrenin ön kısmı fırının girişinden 15,5 cm uzaklıkta olacak şekilde yerleştirilmiştir. Akım ayarlanmış ve fırın sıcaklığı 1305 °C civarında dengelenmiştir. BB3500 ile önceki çalışmalarımızdan akımdaki 1 A artışın sıcaklıkta yaklaşık 5 °C artış getirdiği belirlenmişti. Ergimeyi başlatmak için sıcaklığı ötetik noktanın (1324 °C) 20 °C yukarısına ayarlamak gerektiğinden 40 °C'lik sıcaklık farkı için fırın akımı 8 A yükseltildi.

Bu amaçla, LNE-INM’de UME araştırmacıları ile birlikte Vega HTBB 3200PG’de bir hücre ve UME’de bir LNE-INM araştırmacısı ile birlikte Vega HTBB 3500PG’de bir hücre olmak üzere iki Co-C hücresi doldurulmuştur. Dolumlarda LNE-INM tarafından geliştirilen yöntemler kullanılmıştır. Daha sonra bu iki Co-C ötetik hücresi birbiriyle karşılaştırılmıştır. Çeşitli termal koşullar için hücrelerin kısa dönem kararlılığı ve tekrarlanabilirliği belirlenmiştir (Çizelge 3.1). Bu ortak çalışmanın amacı, bu ötetik noktanın ergime-donma platolarının incelenmesi için dolum tekniğini, potaların tasarımı ve termal koşulları iyileştirmektir. Bu proje aynı zamanda hücrelerin tekrarlanabilirliğini ve iki laboratuvarın ITS-90 ölçeğini oluşturmalarının denkliğini değerlendirmek için kullanılabilirliğini de kontrol etmeyi amaçlamaktadır. [6]

Çizelge 3.1 UME-1 ve UME-2 hücresi özellikleri [6]

	UME-1 hücresi (LNE-INM’de doldurulan)	UME-2 hücresi (UME’de doldurulan)
Pota malzemesi	SGL 4550 grafit, Yoğunluğu: 1,84 gr/cm ³ Küldeki safsızlık içeriği 30 ppm	R-550 tipi grafit, Yoğunluğu: 1,83 gr/cm ³ Küldeki safsızlık içeriği 20 ppm
Kobalt tozu	Alfa-Aesar %99,998 saflık	
Grafit tozu	Alfa-Aesar %99,9999 saflık	
Kobalt miktarı	35 gr	34,78 gr
Hücrelerin boyutları	Kavite çapı: 3 mm Kavite uzunluğu: 30 mm Dış çap: 25 mm uzunluk: 40 mm	

3.2. Ötetik Nokta Ölçümleri

3.2.1 Ölçümlerde kullanılan cihazlar

Ölçümler sırasında sıcaklık kaynağı olarak iki siyah cisim kullanılmıştır. Bunlardan birincisi Bakır sabit noktası hücresidir ve üç-bölgeli endüstriyel tip bir fırın içerisinde oluşturulur. ITS-90 ölçeği oluşturulurken, referans termometremiz TSP-2'nin çözünürlüğünün biraz daha iyi olması nedeniyle gümüş ve altın noktaları yerine bakır noktası tercih edilmiştir [16].

Vega tarafından üretilen BB3500pg yüksek sıcaklık siyah cisim fırını, pirografit halkalardan oluşan silindirik bir ısıtıcıya sahiptir, bu halkalar ısıtıcı gövdesi üzerinden akımın doğrudan geçmesine izin verir. Aynı siyah cisim ötetik nokta hücrelerinin yapımı ve gerçekleştirilmesinde, sırasıyla dikey ve yatay konumlarda olmak üzere kullanılır. Denge sıcaklığı, akım artışı ve akım değişim hızı olarak belirlenen fırın parametre ayarları araştırılmıştır.

Bakır ve Co-C faz geçişlerinin (ergime ve donma) sinyal ölçümlerinin tamamı Vega yapımı TSP-2 (Transfer Standart Pirometre) ile 650 nm ve 900 nm kafalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.16). TSP-2'de 400 mm ila 1100 mm arasında ayarlanabilir odak bulunmaktadır ve minimum hedef büyüklüğü $0,6 \times 0,8$ mm'dir.

Tayfsal Tepki ölçümlerinin gerçekleştirildiği Acton spektrometre AM-501, 1,0 metre odak uzaklığına, 1200 grooves/mm kırınım ızgarasına ve 0,833 nm/mm reciprocal doğrusal dispersiyona sahiptir. Işık kaynağı olarak bir tungsten halojen lamba kullanılmıştır. Tayfsal kalibrasyon için Argon ve Neon pen-ray lambaların atomik uyarım çizgileri kullanılmıştır. Spektrometrenin kendi dalgaboyu kalibrasyonuna ek olarak 650 nm ve 900 nm kafaların tayfsal tepki bölgelerinde 0,02 nm belirsizlikle dalgaboyu düzeltme fonksiyonu elde edilmiştir [16].



Şekil 3.16 Siyah cisim karşısında TSP-2 radyasyon termometresi

3.2.2 Halka Elektriksel Direnç Ölçümleri ve Fırın Sıcaklık Dağılımının İyileştirilmesi

Dolum işlemleri tamamlandıktan sonra hücreler karakterizasyon ergime-donma plato ölçümleri için hazır hale gelir. Burada gerçekleştirilen ölçümler iki kısımda toplanabilir:

- Halka direnç ölçümleri ve fırın eşdağılımının belirlenmesi/iyileştirilmesi
- Plato oluşturma

3.2.2.1 Isıtıcı halkalarının elektriksel direnç ölçümleri

BB3500/BB3200 yüksek sıcaklık fırınları ısıtıcı tüp olarak pirografit halka dizisi kullanır. Bir sıkıştırma yayı arkadaki bakır elektrodu pirografit halkalar üzerine bastırır ve pirografit halkaların ön ve arka bakır elektrotlar arasında düz olarak desteksiz durmasını sağlar. Ön tarafta ise ön elektrot ile sınırlanır. Kaviteyi grafit bir ısı kalkanı çevrelemektedir. Kalkan, grafit malzemeden oluşan geniş bir grafit silindir şeklindedir. Tüpün içinde sekiz adet pirografit yaprak bulunmaktadır. Bu şekilde 3500/3200 °C sıcaklıklara kadar çalışma sağlanabilir.

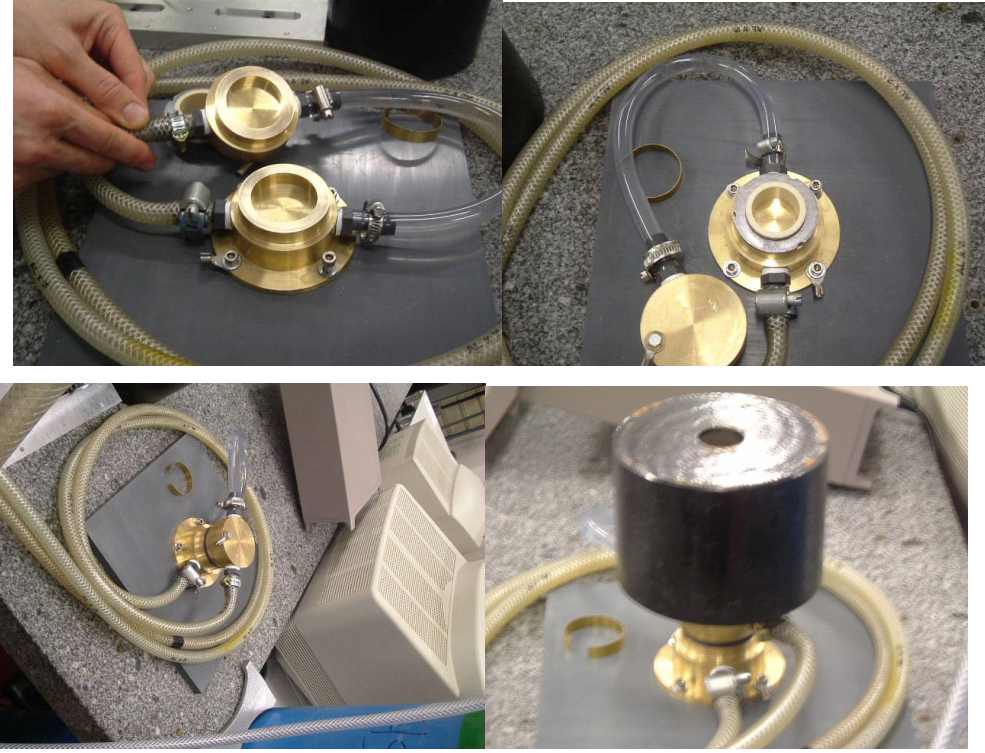
Ergime ve donma platolarını elde etmek için hazırlanmış olan ötetik sabit nokta hücreleri BB3500 yüksek sıcaklık sabit nokta fırınının içine yerleştirilir. Ötetik sabit nokta hücresinin ergime ve donma sıcaklığına denk gelecek sıcaklık değerine ulaşabilmek için grafik halkalara belli bir akım değeri uygulanır. Fiziksel tanımlarına uygun ergime ve donma platoları gözlenebilmesi için, fırın içerisindeki eksenel sıcaklık dağılımının (thermal uniformity) olabildiğince iyi olması gerekmektedir. Bu amaçla, düzgün sıcaklık dağılımı sağlayabilmek için ısıtıcı olarak kullanılan grafit halkaların elektriksel direnç değerleri oda sıcaklığında belirlenir, ısıtıcı konfigürasyonundaki grafit halkaların dizilimi bu direnç değerleri göz önüne alınarak yapılır, yüksek dirence sahip halkalar ısıtıcı tüpün uçlarına yakın yerleştirilerek eksenel sıcaklık dağılımı optimize edilir.

Yeni hücre ile çalışmaya ve LNE-INM/CNAM’da imal edilen (UME-1 hücresi) Co-C hücresi ile karşılaştırmaya başlamadan önce UME’nin HTBB 3500PG yüksek sıcaklık fırınının sıcaklık dağılımının iyileştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Bu amaç

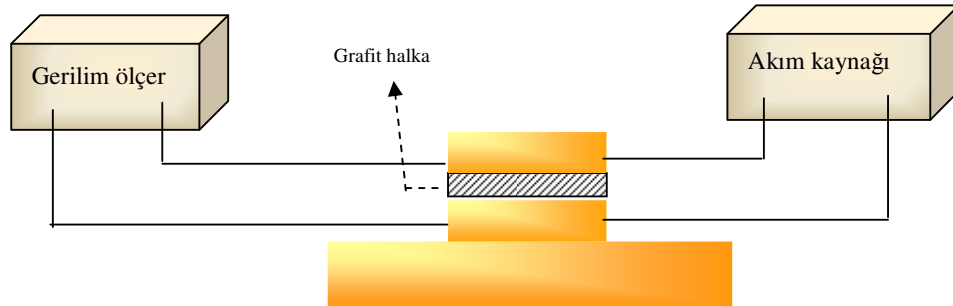
için grafit halkalar üzerinde çok sayıda elektriksel direnç ölçümleri gerçekleştirilmiş ve halkalar ısı kaybının bir ölçüde telafi edilebileceği şekilde sıralanmıştır [6].

şekil 3.17 ve şekil 3.18’de grafit halkaların direnç ölçüm düzenekleri gösterilmektedir. Grafit halkaların direnç ölçümü için pirinç silindir elektrotla arasında yerleştirilen grafit halkaya iki uçtan belirli bir akım değeri (10 A) uygulanır. Elektrotlar arasında oluşan voltaj değeri ölçülerek grafit halkaların direnç değerleri hesaplanır. Bu değer halka kalınlığına bölünerek normalize edilir. Ölçümler sırasında halkaların aşırı ısınmasını önlemek için devridaim su sistemiyle sıcaklık kontrolü yapılır.

Bu lm sonrasında halkalar fırın içindeki konumlarına göre numaralandırılır. Halkaları sıralarken n ve arkalarda yüksek dirence sahip halkalar ve ortalarda düşük dirence sahip halkalar konumlandırılarak fırının n ve arkasının orta blėeye göre nispeten daha düşük sıcaklıkta olması dengelenmeye ve sıcaklık eşdağılımlı iyileştirilmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.17 Grafit halka direnç ölçüm düzeneği (fotoğraf)



Şekil 3.18 Grafit halka direnç ölçüm düzeneği. [6]

3.2.2.2 Fırın eşdağılımı ölçümleri

2001’de dört farklı NMI’da (NMIJ, NIM, NML, KRISS) ötetil hücrelerin ölçüldüğü bir karşılaştırmada geçiş platolarının kalitesinin fırın eşdağılımına büyük miktarda bağımlı olduğu görülmüştür [64]. Örneğin Pt-C ötetik hücresi için NML ölçümünde 2-3 dakikalık bir donma platosu görülmüş ve supercooling görülmemiştir, ancak KRISS ölçümünde supercooling ve 10 dakikalık plato görülmüştür. İki NMI da aynı tip Thermogauge fırını kullanmıştır, fakat KRISS’inde merkez bölmesi bulunmamaktadır, bu da ötetinin eşdağılımlı fırının merkezinde olabileceği anlamına gelmektedir.

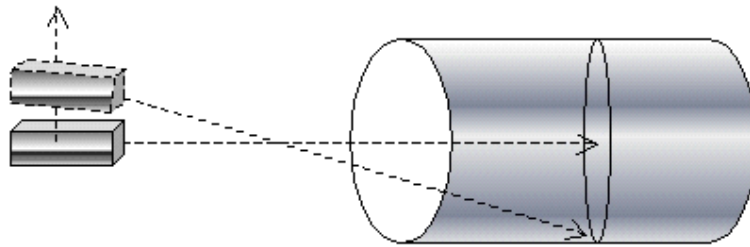
Fırın eşdağılımına olan bu duyarlılık diğer ötetiklerde de görülmüştür. Sasajima diğerleri [65], altı farklı ötetik hücrenin tek-zonlu ve üç-zonlu fırında doğrudan karşılaştırılmasını gerçekleştirmiştir. Daha eşdağılımlı olan üç-zonlu fırında altı hücrenin platoları daha uzundur, ergime ve donma noktaları arasındaki fark daha azdır ve geçişler daha tekrarlanırdır. Bir fırın içinde farklı ötetik hücreler karşılaştırıldığında da, benzer şekilde, daha küçük sıcaklık gradyenine sahip olan daha küçük hücreler daha iyi sonuçlar vermiştir [66, 67].

Yamada ve diğerleri [68] bir fırın içinde sıcaklık gradyeni oluşturarak fırın eşdağılımlı olmadığına, saf Cu ve Ni-C sabit noktalarının ergime platolarında açık bir “kırılma” noktası oluştuğunu, bu noktada ergime sona ermeden önce radyans sıcaklığının artmaya başladığını gösterdi.

Fırın sıcaklığının eşdağılımlı olmaması, plato şeklinin uzunluğunu ve kalitesini etkilemesinin yanı sıra, ölçülen geçiş sıcaklığını da etkileyebilmektedir. Örneğin üç farklı Laboratuvar tarafından yapılan bir Re-C hücreleri karşılaştırmasında [40], Thermogauge fırınında yapılan ölçümler sistematik olarak, daha eşdağılımlı olan Naganı fırınında yapılan ölçümlerden daha düşük ergime sıcaklıkları göstermiştir.

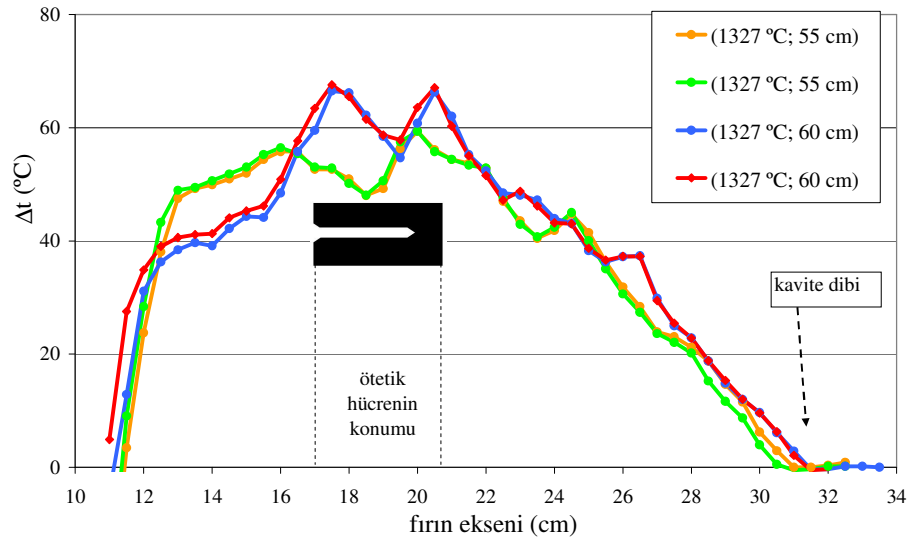
Bu durum, kullanılan ergime sıcaklığı tanımının da öngördüğü bir durumdur; daha az eşdağılımlı fırın koşulları ergime eğrisindeki bükülme noktasını, sıfır katı sıvı-çizgisi noktasından uzaklaştıracaktır [69].

Grafit ısıtıcı ile sabit nokta ölçümlerine başlanmadan önce, ısıtıcı içinde sıcaklık eşdağılımı (temperature uniformity) en iyi olan bölge radyometrik ölçümlerle belirlenir ve sabit nokta grafit potası bu bölgeye yerleştirilir. Bu ölçümler için referans radyasyon termometresi (TSP-2) kullanılmıştır. Hücre tutucu yerinden çıkarılmış ve onun yerine (sadece bu ölçümler için) ilave bir halka yerleştirilmiştir. Termometre önce fırının ortasına odaklanmış, daha sonra 5 derecelik bir açı ile oda noktası fırının duvarı boyunca ileri doğru hareket ettirilerek ölçüm alınmıştır. Ölçüm sistemi aşağıda şekil 3.19’da çizim olarak gösterilmiştir. Çizimdeki dikdörtgen kutu referans radyasyon termometresini simgelemektedir [6].



Bu kararlık ölçümleri sırasında ısıtıcı halkaların sıralaması değiştirilerek en iyi sıcaklık eşdağılımı elde edilmesi hedeflendi. İlk dizilimin en iyi eşdağılımı verdiği gözlemlendi ve plato ölçümlerinin bu dizilimle yapılması kararlaştırıldı. Ayrıca fırının eşdağılımının iyi olduğu ve sıcaklık gradyeninin 7 °C'den düşük olduğu fırının

girişinden 19 cm uzaklıktaki bölge hücre tutucunun yerleştirileceği yer olarak belirlendi. Grafikselsel analiz aşağıda şekil 3.20’de verilmektedir [6].



Şekil 3.20 Fırın sıcaklık dağılımı [6]

3.2.3. TSP-2'nin ITS-90'a göre kalibrasyonu

UME transfer standart radyasyon termometresi TSP-2 Bakır sabit noktası karşısında kalibre edilmiş ve ITS-90 yöntemi kullanılarak yerel radyasyon sıcaklığı ölçüğü oluşturulmuştur. Çalışmanın termodinamik sıcaklık belirleme kısmı için, TSP-2'nin 650 nm ve 900 nm kafası ile Bakır ve Co-C sabit noktalarında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Co-C hücrelerinin uzun dönem tekrar üretilirliğinin belirlenmesinde sadece 650 nm kafa ölçümleri dikkate alınmıştır. Bakır için daha iyi belirsizlik ve tekrar üretilebilirlik veren donma platosu sinyali tercih edilmiştir. Co-C donma platoları çok kısa veya çok bozuk çıkması nedeniyle Co-C için sadece ergime platoları dikkate alınmış ve analiz edilmiştir. Bakır noktasında TSP-2 kalibrasyonunun detaylı belirsizlik bütçesi Çizelge 3.2'de ve belirsizliğin yüksek sıcaklıklara taşınması Şekil 2.4'te verilmiştir [16].

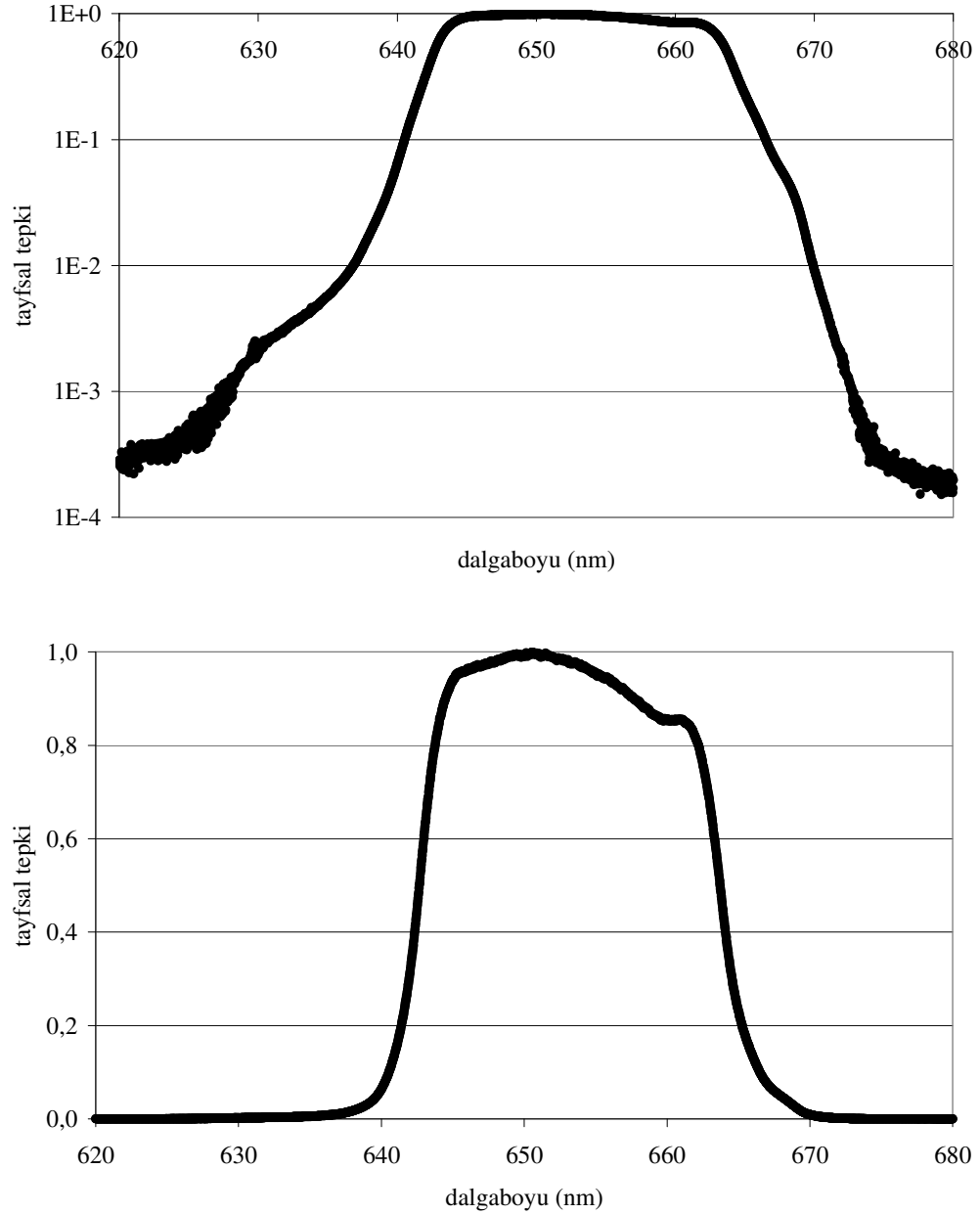
Çizelge 3.2 TSP-2 650 nm kafa ile bakır sabit noktasında ITS-90 gerçekleştirimi için belirsizlik bütçesi [16]

Belirsizlik Bileşeni	Dağılım tipi	Cu noktasındaki değeri (mK)	1324 °C'deki değeri (mK)
Referans Sıcaklık			
Safsızlıklar	normal	12	17
Kavite boyunca sıcaklık düşüşü	dikdörtgen	3	4
Plato tanımlama	dikdörtgen	2	3
Plato tekrarlanabilirliği	normal	13	18
Dalgaboyu			
Spektrometrenin tayfsal kalibrasyonu	dikdörtgen	0	13
Tayfsal tepki tekrarlanabilirliği	normal	0	9
Tayfsal tepkide kayma	dikdörtgen	0	30
Bant dışı geçirgenlik	dikdörtgen	0	4
Sinyaller oranı			
Emisivite	normal	4	6
Kaynak büyüklüğü etkisi	dikdörtgen	2	3
Doğrusallık	normal	25	35
Referans sinyalde kayma	dikdörtgen	10	13
Ortam koşulları	dikdörtgen	1	1
Kazanç oranları	dikdörtgen	5	7
Sinyal ölçümlerinin tekrarlanabilirliği	dikdörtgen	7	10
Toplam standart belirsizlik		34	58
Genişletilmiş belirsizlik (k=2)		68	116

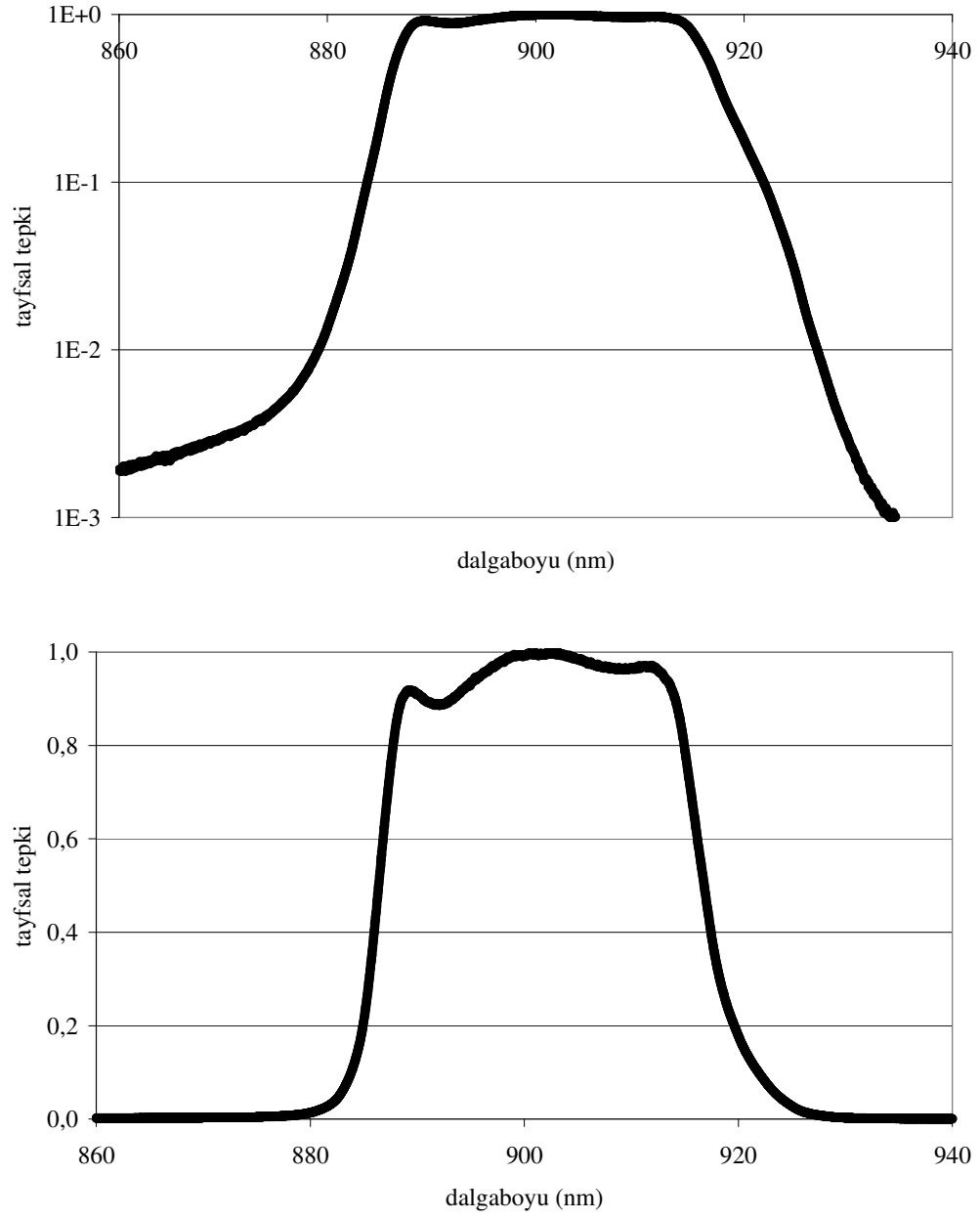
3.2.4 Detektör kafalarının tayfsal tepkisi

TSP-2 650 ve 900 nm kafalarının tayfsal tepki ölçümleri, termodinamik sıcaklık belirlemesi için kritik önem taşımaktadır (Şekil 3.21-22). Hata fonksiyonunun yapısı

nedeniyle dalgaboyunda yapılan bir hata, çift-dalgaboyu tekniğiyle hesaplanan sıcaklık değerlerini, ITS-90 sıcaklık değerlerine kıyasla çok daha fazla etkilemektedir. Termodinamik sıcaklık belirlemesi için ilk denemede Bakır ve Co-C faz geçiş sıcaklıklarının beklenen değerleriyle çok farklı sonuçlar elde edilmiştir. Ancak tayfsal tepki ölçümlerinde daha iyi doğruluk elde etmek için uzun çalışmalar sonrasında nispeten daha uygun sonuçlar elde edilebilmiştir.



Şekil 3.21 650 nm kafanın Tayfsal Tepkisi [16]



Şekil 3.22 900 nm kafanın Tayfsal Tepkisi [16]

3.2.5. Fırın parametrelerine (koşullarına) duyarlılık ve diğer etkiler

3.2.5.1. Isıtma/soğutma hızları ve termal geçmiş

Metal-karbon ötetikler yapılmadan önce ikili metal ötetikleri üzerine yapılan çalışmalar, bunların donma sıcaklığının soğutma işleminin hızına duyarlı olduğunu, ergime sıcaklığının ise ısıtma hızına nispeten duyarsız olduğunu göstermiştir [70-72]. Ötetik donma işleminin hızı-bağımlı olduğu bilinmektedir [73]. Eşdağılımlı sıvıdan çökelmiş katıya doğru atomların yayılması, düzensel gradyenlere neden olmaktadır. Bu nedenle donma sıcaklığının katı-sıvı arayüzü boyunca değişmesi beklenebilir. Ancak yüksek termal iletkenlik ve yeterince yavaş katılaşma olduğu kabul edilirse, katı-sıvı arayüzü izotermal olacaktır. Arayüzdeki eğrilik, bir yüzey enerjisi terimiyle kompozisyonel değişmeyi telafi eder. Katının serbest enerjisi, aynı sıcaklıktaki sıvının serbest enerjisine eşit veya düşük olduğunda sıvı donacaktır. Bu nedenle sıvıyı katılaştırmak için gereken enerjiye arayüzey (veya yüzeyler arası) enerji de eklenmelidir, bu durumda donmanın gerçekleşeceği sıcaklık düşecektir. Daha hızlı donma, daha fazla katı-sıvı arayüz eğriliğiyle birlikte daha iyi bir mikro-yapıya neden olacaktır. Sonuç olarak bir ötetik alaşım, ötetik denge sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta donacaktır, bu sıcaklığın ne kadar düşük olacağı donma hızına bağlıdır. Ancak ergime için fazlar önceden ayrılmıştır. Ergime faz sınırlarında gerçekleşir. Faz sınırlarının (mikroyapı) dağılımı, önceki donmaya ve yapılan termal işlemlere, örneğin tavlama, bağlıdır. Bunun anlamı ergime davranışının, ergime hızının kendisinden çok önceki donmanın hızına duyarlı olabileceğidir [71].

Metal-karbon ötetikler üzerindeki araştırmaların hemen hepsi, ergime geçiş sıcaklığının ısıtma hızına duyarlı olmadığını, ancak beklendiği gibi ergime platosu uzunluğunun adım değişiminin büyüklüğüyle ters orantılı olduğunu gözlemiştir [65]. Buna istisna, ısılciftlerle yapılan iki çalışmadır: bir tanesinde [44] ergime duyarlılığından daha büyük bir donma duyarlılığı görülmüştür, diğerinde fırın sıcaklığında daha büyük başlama adımları için ergime ve donma sıcaklıklarının ikisi de daha düşük görülmüştür [47].

3.2.5.2. Fırın Parametre Ayarlarının Etkisi

Gözlenen ötetik sıcaklığının fırın parametrelerine (platoları başlatmadan önceki denge sıcaklığı, akımdaki artış miktarı, akımın değiştirilme hızı) bağımlılığını araştırmak için aşağıdaki yöntem uygulanmıştır:

- 1- TSP2 radyasyon termometresi hassas şekilde hücrenin kavitesine odaklanır. Bu aşama için halka dizisi içinde hücre tutucunun tam yerinin bilinmesi önemlidir. Fırın içerisine halkalar yerleştirilirken hücre tutucunun fırının ön yüzünden uzaklığı da ölçülmelidir.
- 2- Fırın çalıştırılır ve başlangıçta 180 A ile daha sonra 150-155 A'e düşerek ve akım artış hızını 10 A/dak'da tutarak, ergime sıcaklığının ΔT_1 kadar aşağısında fırın sıcaklığını dengelenir. (Örn: $\Delta T=10^\circ\text{C}$ için fırın 1314°C sıcaklığında dengelenir)
- 3- 10-15 dakika bekleyerek sıcaklığın sabitlendiğinden emin olunur. Denge sıcaklığı (ΔT_1) ve akımı kaydedilir.
- 4- Akım, R_1 artış hızı (örn $R_1=10\text{ A/dk}$) ile ΔI_1 kadar artırılır. 1 A artış yaklaşık 5°C sıcaklık artışına karşılık gelecektir.
- 5- Akım üzerinde değişiklik yapmadan ergime platosu ölçülür ve kaydedilir.
- 6- Ergime tamamlandıktan sonra ergime sıcaklığından ΔT_2 kadar yukarıda sıcaklık dengelenir. Bu dengeleme işlemi için akımda küçük değişiklikler yapılabilir.
- 7- Denge sıcaklığı ve akım değeri kaydedilir.
- 8- Akım, R_2 artış hızı (örn $R_2=10\text{ A/dk}$) ile ΔI_2 kadar düşürülür. 1 A düşüş yaklaşık 5°C sıcaklık düşüşüne karşılık gelecektir. Burada dikkat edilmesi gereken akım çok yavaş düşürüldüğünde (yani R_2 çok küçük olduğunda) donma platosu bozulabilir.
- 9- Akım üzerinde değişiklik yapmadan donma platosu ölçülür ve kaydedilir.
- 10- 3 ila 9 arası adımlar istendiği kadar tekrarlanır.

Bu çalışmalar sonrasında farklı ergime ve donma eğrileri elde edilmiş ve bunlar incelenmiştir. Ergime eğrisinin dönme (inflection) noktası olarak belirlenen ötetik ergime sıcaklığının bu üç fırın ısıtma parametresine (ΔT , ΔI , R) bağımlılığı araştırılmıştır. Ergime sıcaklığı için ΔT , ΔI ve R 'ye belirgin bir bağımlılık gözlenmemiştir. Ancak soğutma hızı 5 A/dk'dan (yaklaşık 20°C/dk) daha düşük

olduğunda veya $\Delta T < 10^{\circ}\text{C}$ olduğunda donma platosu tatmin edici olmamaktadır. Bunun en olası nedeni, fırının sıcaklık tekdüzeliğinin düşük değişim hızlarına ve küçük sıcaklık farklarına izin verecek kadar iyi olmamasıdır [6].

3.2.5.3. Malzeme saflığı etkileri

Ötetikler, safsızlıklara aşırı miktarda duyarlıdır. Bu durum ilk defa farklı laboratuvarlarda yapılan ötetiklerin karşılaştırmalarında ortaya çıkmıştır [38], hücre tekrar üretilebilirliği, her bir hücrenin tekrarlanabilirliğinden belirgin şekilde daha kötü bulunmuştur. Hücreler arasındaki bu fark metallerin saflığındaki farklılıklara yorulmuştur. Safsızlıkların etkisini açıklamak için çok sayıda çalışma yapılmıştır, ancak üreticinin beyanı güvenilir olmadığından zorluklar yaşanmaktadır [37].

Ayrıca her bir ötetik için etkinin büyüklüğü, mevcut safsızlığın tipine ve ötetik malzemeye bağlıdır.

Lowe ve Machin [37], iki kobalt tozunun saflığını GDMS ile analiz ettirmiştir, belirlenen saflıklar sırasıyla 0,9988 ve 0,99993 iken, üreticinin beyanı 0,9999 ve 0,99998'dir. Bu hücreler NPL'de 40 mK tekrarlanabilirlikle ölçülmüştür [74], daha düşük saflıktaki hücre için ergime sıcaklığı 130 mK düşük gözlenmiştir. Bu etkinin muhtemel nedeni Co-C'daki ana safsızlığın, Co ile çok benzer özelliklere sahip olan Ni olmasıdır. (MTDATA ile modelleme, Ni safsızlığından dolayı 60 mK düşme tahmin etmiştir).

3.2.5.4 Ötetik faz geçişi platosunun belirlenmesi

Ergime ve donma platoları tipik olarak, potanın içine yerleştirildiği fırının sıcaklığının, ötetinin ergime sıcaklığının 20-30 °C altında bir değere yavaşça yükseltilmesiyle başlatılır. Daha sonra fırın sıcaklığı, ergime sıcaklığının üstündeki bir sıcaklığa adım adım veya bir eğimle yükseltilir ve ergime gözlenir. Ergimedenden sonra hücre yüksek sıcaklıkta birkaç dakika tutulur ve sonra fırın sıcaklığı donma noktasının altına indirilir ve donma gözlenir. Genellikle hücre donma sıcaklığına tekrar yükselmeden önce bir supercooling olayı yaşanır. Daha çok yüksek sıcaklık

fırınlarından görülen fırın sıcaklığındaki yüksek gradyenlerle potanın tamamının geçişi yapması için adımların daha büyük olması gerekmektedir. Ergime hiçbir zaman tam düz bir plato şeklinde değildir. Bu durumu safsızlıklar ile açıklayama çalışan teorik çalışmalar yapılmıştır, ancak henüz tatmin edici bir açıklama oluşturulamamıştır. Son çalışmalar denge-dışı donmanın Fe-C ve Co-C’de en azından kısmen sorumlu olduğunu göstermektedir, çünkü ergimeler, bir önceki donmanın hızından ve tavlamadan etkilenmektedir. Ötetik alaşımlardaki faz sınırlarının yüzey alanının artması da denge-dışı durumlar için olası bir neden olarak önerilmiştir [37].

Geçiş sıcaklığı sıvı çizgisi noktasıyla, yani son katının da eridiği sıcaklıkla tanımlanmalıdır. Ancak bu noktanın belirlenmesi genelde neredeyse imkansızdır, çünkü fırının etkileri, ergime eğrisinin en son yukarı dönüşünü bükür. Onun yerine metal-karbon ötetiklerinde ergime sıcaklığı tüm yayınlarda, ergime işleminin zamana göre birinci türevinin minimumu olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım pratik olarak uygulanabilir.

Örneğin şekil 2.13’te ötetik ergime işleminin zamana göre birinci türevinin tipik bir grafiği gösterilmiştir. Minimum açıkça görülebilmektedir. Alternatif olarak ergimenin simetrik kısmına üçüncü dereceden bir polinom fit edilebilir ve dönüş noktası doğrudan bu polinomdan hesaplanabilir [50]. Genelde daha düz (fakat daha az tekrarlanabilir) olan donma platoları için donma sıcaklığı genellikle, aşırı soğuma (supercooling) sonrasında donmanın maksimum değeri olarak tanımlanır.

Sıcaklıklar, siyah cisim kavitesinin ısıma ölçümlerinden hesaplanır, kavite ergiyen veya donan ötetik alaşımla sarılmış haldedir. İdealde, kavite emisivitesi, fırın sıcaklık gradyenlerinin etkisi ve “sıcaklık düşüşü” etkisi gibi düzeltmeler de uygulanır.

3.2.6. Kısa dönem tekrarlanabilirlik ölçümleri

3.2.6.1. Aynı Hücre (UME-1) için UME’de ve INM’de Alınan Sonuçların Karşılaştırılması

(LNE-INM’de UME araştırmacıları tarafından imal edilen) UME-1 hücresi, LNE-INM’de ve UME’de incelenerek, bu laboratuvarların bu sıcaklıktaki toplam belirsizlikleri dahilinde ITS-90 ölçeğini oluşmalarının denkliği sorgulanmıştır. Ötetik sıcaklık ölçümü için UME, Vega HTBB 3500PG fırını ile birlikte Vega TSP-2 pirometresini kullanmıştır. TSP-2, 800°C ila 2500°C sıcaklık aralığında 650 nm optik kafa (Si-S1337-66BQ Hamamatsu foto-diyot) ile çalışmaktadır. Minimum hedef boyutları 400 mm odak uzaklığında 0,6 mm × 0,8 mm’dir. Karanlık akım ölçümleri için alan apertürünün yanında bulunan bir shutter (kapatıcı) ile donatılmıştır. Bir Peltier soğutucu ile detektör ve filtre sıcaklığı kararlılığının $\pm 0,1$ °C’den iyi olması sağlanmaktadır. TSP-2’nin kalibrasyonu ITS-90 gereksinimlerine uygun olarak bakır sabit noktasında gerçekleştirilir. UME laboratuvarlarındaki sistemler kullanılarak tayfsal tepki, doğrusallık ve kaynak büyüklüğü etkisi (SSE) ölçümleri gerçekleştirilir.

LNE-INM ilgili hücre üzerindeki ölçümler için bir Vega HTBB 3200PG fırın kullanmaktadır. Ölçümler için kullanılan pirometre 650 nm dalgaboyunda çalışan bir IKE LP3’tür. Bu pirometrenin tayfsal tepki, doğrusallık ve SSE ölçümleri yapılmış ve Cu noktasında kalibre edilmiştir.

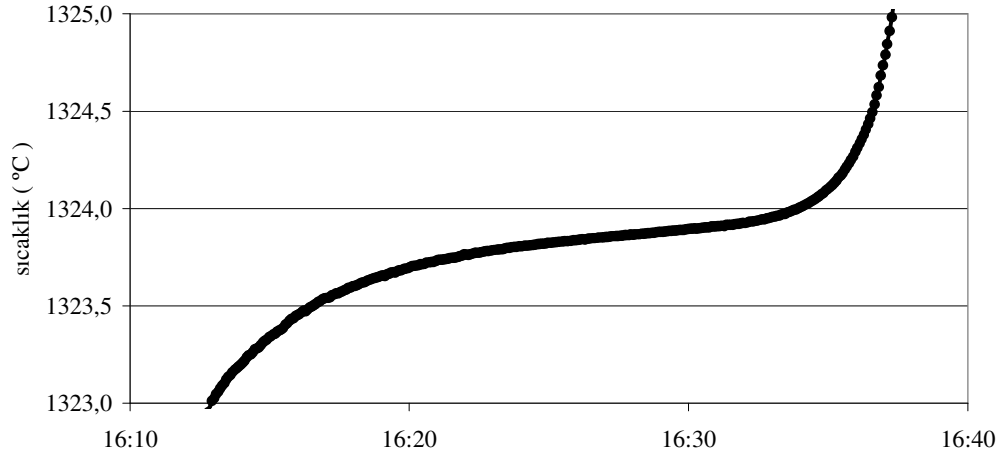
Çizelge 3.3 LNE-INM ve UME’de elde edilen ergime sıcaklıkları ve belirsizlikleri [6]

Co-C Hücresi	$t_{LNE-INM}$ (°C)	t_{UME} (°C)	Fark	U_{LNE} (°C) k=2	U_{UME} (°C) k=2	Toplam belirsizlik
UME1	1323,85	1323,97	0,12	0,25	0,2	0,35
UME2	-	1323,96	-	-	0,2	-

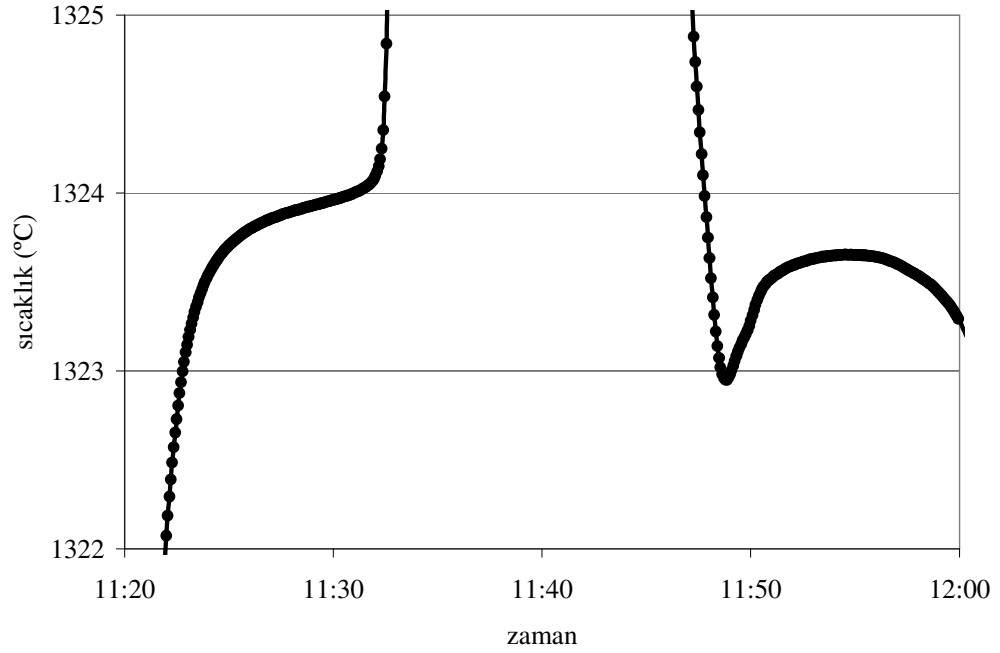
UME’de elde edilen tipik ergime ve donma eğrileri Şekil 3.23-25’te gösterilmiştir. Co-C ötetik hücresinin ergime sıcaklığı, LNE-INM’de inflection (dönme) noktası analizi ile belirlenmektedir. UME’de ergime noktası belirlenirken plato oluşturulması sırasında belirli sayıdaki pirometre okuma değerinin standart sapması dikkate alınmakta ve standart sapmanın minimum olduğu ve sinyalin göreceli olarak sabit olduğu bölgedeki ortalama sinyal elde edilmektedir. Dönme noktası yöntemi ve standart sapma yöntemi arasında herhangi belirgin bir fark gözlenmemiştir. Bu hücre için LNE-INM’de belirlenen ergime sıcaklığı 1323,85 °C olup belirsizlik 0,25 °C’dir ($k=2$). Aynı hücre birkaç ay sonra UME’de ölçüldüğünde 1323,97 °C ergime sıcaklığı ve 0,20 °C ($k=2$) belirsizlik elde edilmiştir. (Bakınız Çizelge 3.3, satır 2). LNE-INM ve UME’de Co-C ötetik sabit nokta oluşturulmasının toplam belirsizlik bütçesi, Çizelge 3.3’te verilmiştir. İki laboratuvar da ölçülen ergime sıcaklıkları arasındaki fark (120 mK), toplam belirsizliğin içindedir (320 mK).

3.2.6.2. UME-1 ve UME-2 Hücrelerinin Karşılaştırılması

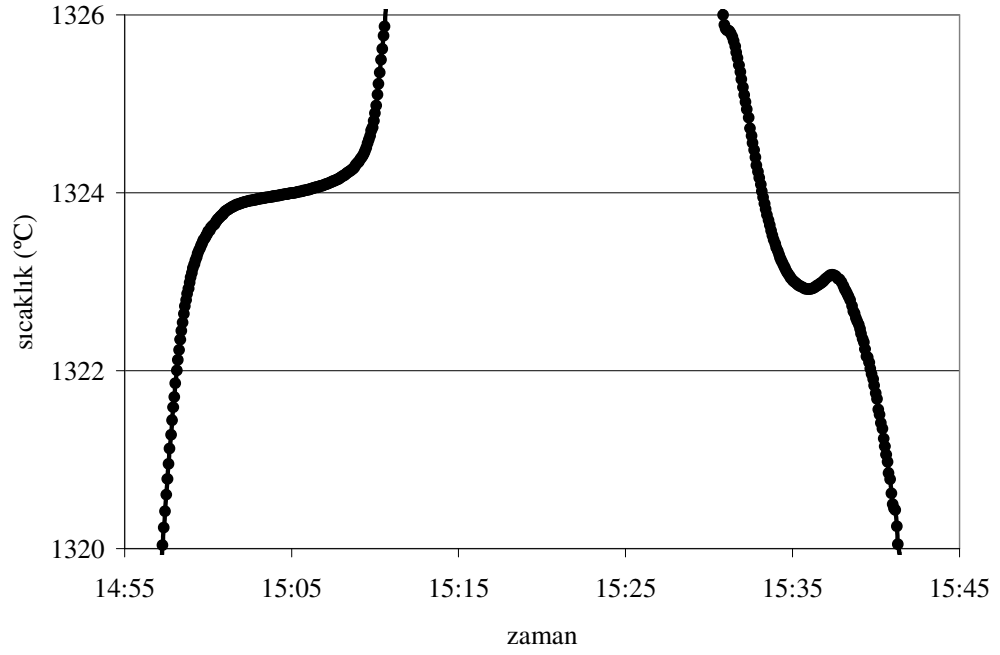
UME-1 (LNE-INM’de UME araştırmacıları tarafından imal edilmiştir) ve UME-2 (UME’de imal edilmiştir) Co-C hücrelerinin ergime sıcaklıkları UME’de karşılaştırılmıştır. İki hücre üzerindeki ölçümler iki gün içinde tamamlanmış, TSP-2’nin bu süre içinde kararlı kaldığı kabul edilmiştir. UME-1 ve UME-2 için ergime platosu ölçümleri Çizelge 3.3’te 2. sütunda ve ilgili belirsizlikler de Çizelge 3.3’te satır 2’de verilmiştir. LNE-INM ve UME’de Co-C ötetik sabit nokta oluşturulmasının toplam belirsizlik bütçesi, Çizelge 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.23 UME-1 Co-C ötetik hüresinin ergime eğrisi (Aralık 2006)



Şekil 3.24 UME 1 Co-C ötetik hüresinin ergime-donma eğrisi (Aralık 2006)

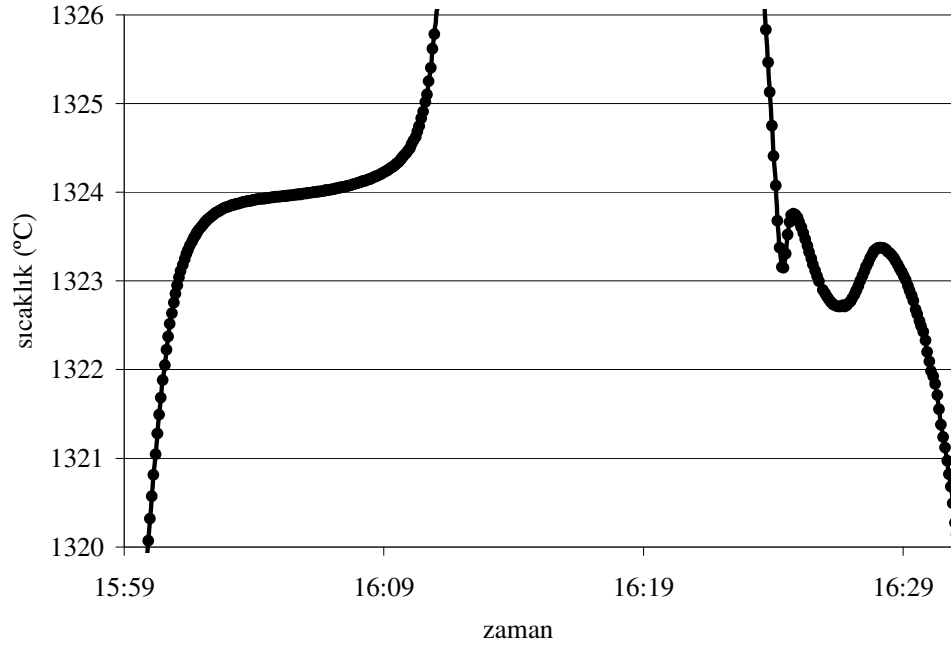


Şekil 3.25 UME-2 Co-C ötetik hücresinin Ergime-Donma eğrisi (Aralık 2006)

Çizelge 3.4 Ergime sıcaklığı saptaması için belirsizlik bütçesi [6]

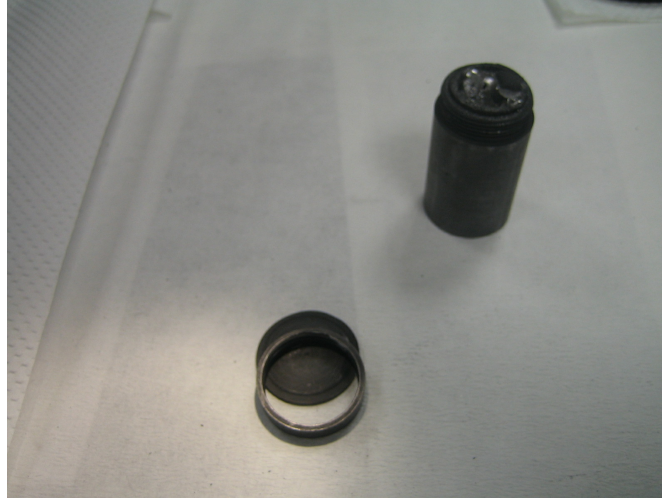
Bileşen	Açıklama	LNE-INM (k=1)	UME (k=1)
ITS-90 sıcaklık belirlemesi	Sıcaklık referansı ve pirometre fonksiyonlarından gelen	115 mK	90 mK
Tekrarlanabilirlik (Repeatability)	Aynı günde aynı fırın ayarları ile dönme noktasının tekrarlanabilirliği	10 mK	10 mK
Tekrar üretilebilirlik (Reproducibility)	Farklı fırın koşulları (farklı sıcaklık dağılımları ve sıcaklık adımları) için platolar	45 mK	40 mK
Emisivite	$0,9997 \pm 5 \times 10^{-5}$ olarak hesaplanmıştır	6 mK	6 mK
Toplam belirsizlik (k=1)		125 mK	100 mK

HTBB içindeki sıcaklık eşdağılımı pek iyi olmasa da hücreler oldukça tekrarlanabilir sonuçlar vermiştir. İki hücre için ergime platosu sırasında dönme noktasının tekrarlanabilirliği, 5-6 altı plato üzerinden her hücre için 10 mK'den daha iyi çıkmıştır. İki hücrenin ergime sıcaklıkları arasındaki fark 10 mK'dir. Dolayısıyla fark önemsiz seviyededir, dolum koşulları farklı olsa ve farklı potalar (farklı grafit, farklı işleme ve temizlik koşulları) kullanılsa da hücreler birbirine denk kabul edilebilir. Kobalt aynı üreticiden temin edilmişse de lot numarası aynı değildir. Ne yazık ki UME-2 hücresi bu ölçümler sırasında kırılmıştır. Kavite içerisinde oluşan bir çatlak yayılmış ve kavite iki parçaya ayrılmıştır. Hücrenin kapağı da ilk kapakta olduğu gibi aynı konumdan kırılmıştır. Şekil 3.26'da bu hücre ile gerçekleştirilen son ergime-donma döngüsü görülmektedir. Ötetik hücrelerde kırılmalar yaygın görülen bir durumdur.



Şekil 3.26 Kırık hücre ile son plato

Şekil 3.27’de kırılmış olan UME-2 hücresi görülmektedir. Burada sadece kapak kısmı gösterilmiştir, fakat hücrenin kavitesi içinden de çatlama olmuştur. Bu kırılmaların nedeninin grafit hücre parçaları ile içindeki kobalt-karbon karışımının ısı genleşme katsayılarının farklılığı olduğunu düşünülmektedir. Kırılma ergimeden çok donma aşamasında gerçekleşmektedir. Hızlı gerçekleşen donmada hücre içindeki karışım katılaşırken yapıştığı hücre duvarını içeri çekerek kırılmasına neden olmaktadır. Kırılmaları önlemek için hücre içerisine ilave (çoğunlukla grafitten) tampon malzemeler yerleştirilmektedir. Diğer bir neden ise kullanılan yüksek yoğunluğa sahip grafit olabilir. Yüksek yoğunluktaki grafitin kırılabilirliği, yakın zamanda çok sayıda hücrenin kırılmasıyla LNE-INM’de de gözlenmiştir. Grafitin yoğunluğu ve ısı genleşmesi arasında bir orta noktanın bulunması ile bu kırılma sorunun çözülmesi mümkün olabilir.



Şekil 3.27 UME2 hücresi, kırılma sonrasında

Farklı kişiler tarafından farklı koşullar altında, fakat aynı şirketten (anca farklı lotlardan) alınan kobalt ile doldurulan iki Co-C hücresi 10 mK'lık plato tekrarlanabilirliği içerisinde denk olduğu gözlenmiştir. İki laboratuarda (UME ve LNE-INM) aynı hücre ile elde edilen ergime sıcaklıkları arasındaki fark 120 mK olup, farkın belirsizliği 320 mK'dır. Ancak plato şekli ve sıcaklığının hücrenin fırın içindeki konumundan önemli miktarda etkilendiği gözlenmiştir, bu da hücreleri kullanmadan önce fırın sıcaklık eşdağılımının belirlenmesi gerektiğini göstermektedir [6].

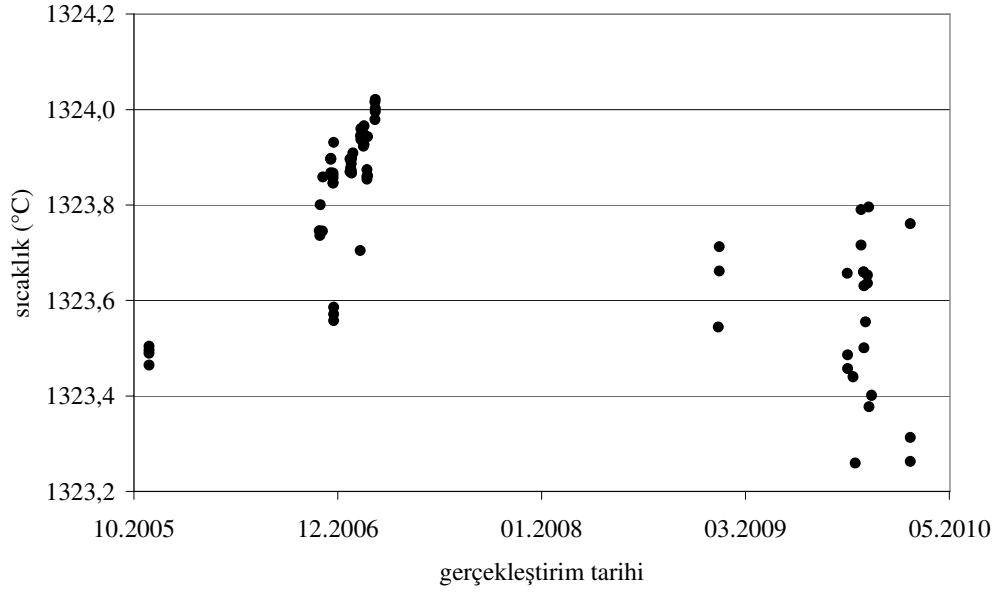
3.2.7 Ötetik hücre plato ölçümlerinde uzun dönem tekrar üretilebilirlik

Aynı tasarıma sahip üç Co-C ötetik sabit noktasının (biri LNE-INM/CNAM'de UME için imal edilmiştir, diğer ikisi UME'de imal edilmiştir) ölçümler, BB3500pg yüksek sıcaklık siyah cisim kaynağı içinde UME transfer standart radyasyon termometresi TSP-2 (650 nm kafa) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde UME'de ve LNE-INM/CNAM'da imal edilen bu ötetik hücrelerin uzun dönem tekrar üretilebilirliği verilecektir.

Fırın içinde ötetik faz geçişi sırasında faz geçişinin sıcaklık değeri ve (plato düzgünlüğü, süresi, tekrarlanabilirliği, tekrar üretilebilirliği vb açısından) kalitesi üzerinde etkisi olabilecek üç parametre bulunmaktadır. Bu parametreler plato öncesindeki dengeleme noktası ile plato arasındaki sıcaklık farkı, platoyu başlatmak için akım artışının sıcaklık olarak eşdeğeri ve fırın akımının (veya sıcaklığının) değişme hızıdır. Bu çalışmada rastgele fırın parametreleri kullanılarak ve belirli fırın parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen plato ölçümleri uzun dönem tekrar üretilebilirlik açısından incelenmiştir. Kullanılan prosedürde 1)ergime/donma noktasının 10 °C aşağısında/yukarısında dengeleme yapılır 2) Ergime/donmayı başlatmak için 20 °C'ye karşılık gelen akım artışı/azaltılması gerçekleştirilir 3) Tüm akım (veya sıcaklık) değişimi 1 dakika içinde gerçekleşecek şekilde akım (sıcaklık) değişim hızı ayarlanır.

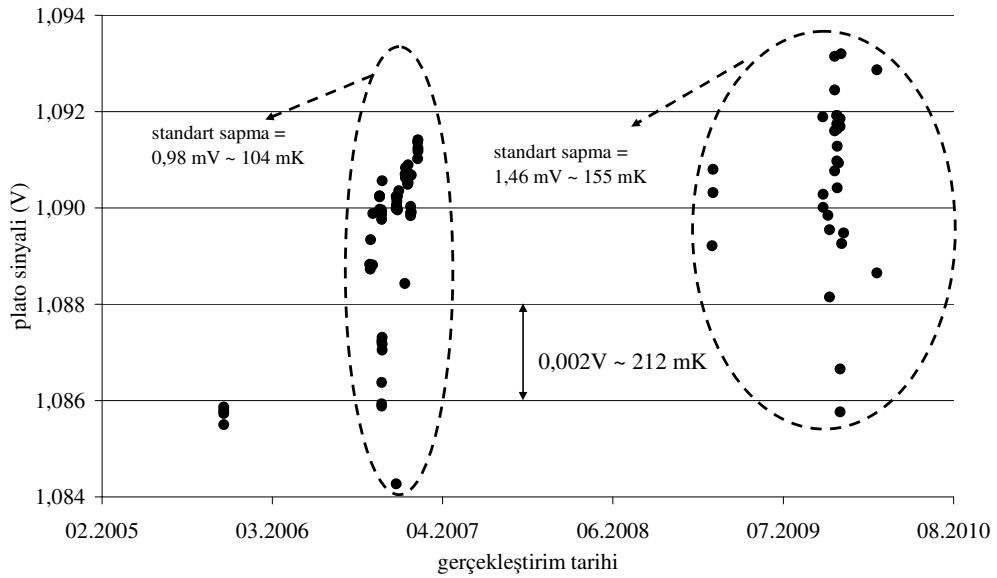
4,5 yılda alınan (dört farklı hücreye ait) Co-C ölçüm sonuçlarının tamamı için tekrar üretilebilirlik 197 mK olarak bulunmuştur (Şekil 3.28). Bu değer alınan 74 ölçüm değeri için örneğin standart sapması hesaplanarak belirlenmiştir. 3,5 yılda tek bir hücrede alınan (UME-1 hücresi) 41 ölçümün tekrar üretilebilirliği ise aynı yöntemle 138 mK olarak hesaplanmıştır.

$$\text{örneğin standart sapması} = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad (3.1)$$



Şekil 3.28 Tüm Co-C hücreleri için uzun-dönem Tekrar Üretilebilirlik (ITS-90 düzeltmeleri uygulanmış) [16]

Yukarıdaki değerler, TSP-2 radyasyon termometresinden okunan sinyal değerlerine o an için geçerli olan ITS-90 ölçeği belirlemesi uygulanarak hesaplanmıştır. Herhangi bir ITS-90 ölçeği uygulanmadan sadece sinyal değerlerinin uzun dönem değişimi ele alındığında ise aşağıdaki grafik elde edilmektedir (Şekil 3.29).



Şekil 3.29 Tüm Co-C hücreleri için uzun-dönem Tekrar Üretilebilirlik (ITS-90 düzeltmeleri uygulanmadan) [16]

Düzeltilme uygulanmayan değerlerde radyasyon termometresinin kendi kayması da etkili olmaktadır. Buna rağmen 4-5 ay süren ölçümlerde standart sapma 100-150 mK civarında gerçekleşmiştir.

3.3. Termodinamik Sıcaklık Ölçümü

TÜBİTAK-UME Radyasyon Sıcaklığı Laboratuvarı'nda 2005 yılından itibaren LNE-INM/CNAM (Fransa) ile işbirliği içerisinde [6] ötetik sıcaklık sabit noktası yapım ve karakterizasyon çalışmalarına başlanmıştır. Mevcut durumda referans radyasyon termometresi ile ölçümü yapılan 4 adet Kobalt-Karbon (Co-C; 1324 °C) ötetik sabit nokta dolumu laboratuvarımızda gerçekleştirilmiştir. Bu hücrelerin termodinamik sıcaklıklarının belirlenmesi için “göreceli” bir tayfsal tepki yöntemi olan çift-dalgaboyu tekniği kullanılmıştır.

3.3.1 Çift dalgaboyu yöntemi

Termodinamik sıcaklık belirleme yöntemi olarak ilk olarak Prokhorov diğerleri [75] tarafından oluşturulan daha sonra da Woolliams diğerleri [76] tarafından analiz edilip benzetimi gerçekleştirilen çift dalgaboyu yöntemi kullanılmıştır. Başlangıçta bu ölçümler için bir Silikon foto-detektör önüne herhangi bir optik sistem (mercek vb) olmadan altı farklı girişim filtresini sırayla yerleştirerek denemeler yapıldıysa bu tür bir düzeneğe oluşan belirsizlik makul sıcaklık değerleri elde edilemeyecek kadar yüksekti. Bu nedenle hassas optiğe sahip TSP-2'nin 650 nm ve 900 nm silikon foto-detektör kafaları kullanılmıştır.

Bu hesaplamalar için Monte-Carlo tipi bir bilgisayar algoritması geliştirilmiştir. Bu program önceden tanımlanan bir aralıkta rastgele sıcaklık değerleri üretmekte ve dört gerçek ölçüm sonucunu (bunlar 650 nm ve 900 nm kafalarla alınan Bakır ve Co-C plato sinyal değerleridir) dört teorik sinyal değeri (Eşitlik 3.2) (bu değerler Planck Kanunu, detektör kafalarının tayfsal tepkileri ve üretilen iki sıcaklık değeri kullanılarak elde edilir) ile karşılaştırarak hata fonksiyonunu (Eşitlik 3.3) hesaplamaktadır.

3.3.2 Planckian ve Monokromatik sinyal kullanarak yöntemin doğrulanması

Planck fonksiyonu ve detektör kafalarının tayfsal tepkilerini kullanarak iki siyah cismin sıcaklık değerlerinin belirlenmesinin kuramsal olarak mümkün olduğunu

göstermek için bir dizi kuramsal “deney” gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta detektör kafalarının monokromatik olmayan karakterleri ihmal edilmiş ve çalışma dalgaboylarının tam olarak 650 nm ve 900 nm olduğu varsayılmıştır. Seçilen iki sıcaklığa (1080 °C ve 1324 °C) karşılık gelen sinyal değerleri Planck eşitliği (Eşitlik 3.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu bilinen iki sıcaklığın tersine çözümü için program test edilmiştir.

Planck kanununun sabit kısmı atılıp geri kalanı ile dört sinyal değeri (2 detektör kafası $\times$ 2 sıcaklık) hesaplanmıştır:

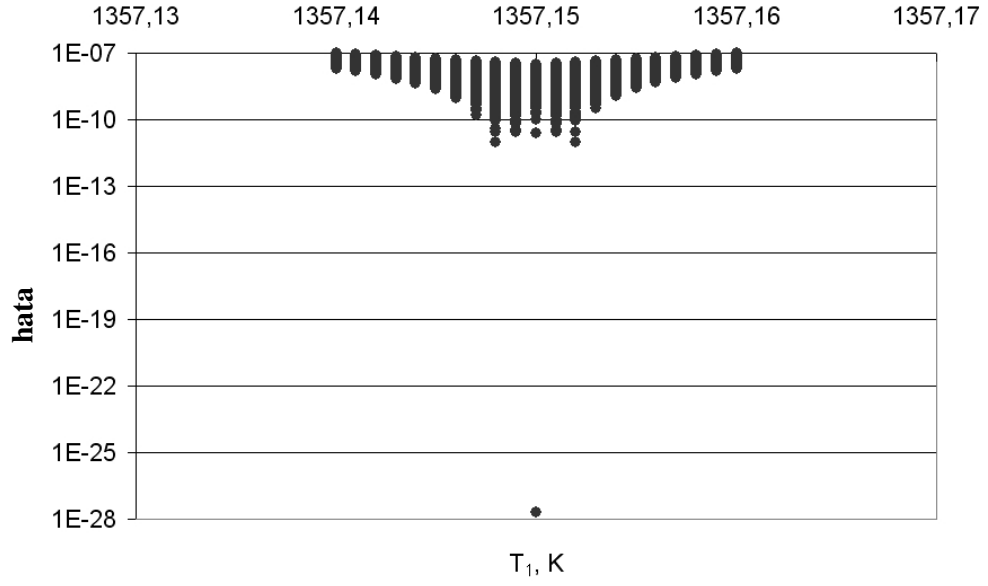
$$S_{cal}(\lambda_i, T_j) = \frac{1}{\lambda_i^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda_i T_j}} - 1} \quad (3.2)$$

Burada λ_i ; 650 nm ve 900 nm, $c_2=0,014388$ m·K ve T_j ; 1084 °C ve 1324 °C’nin mutlak sıcaklığıdır (Kelvin).

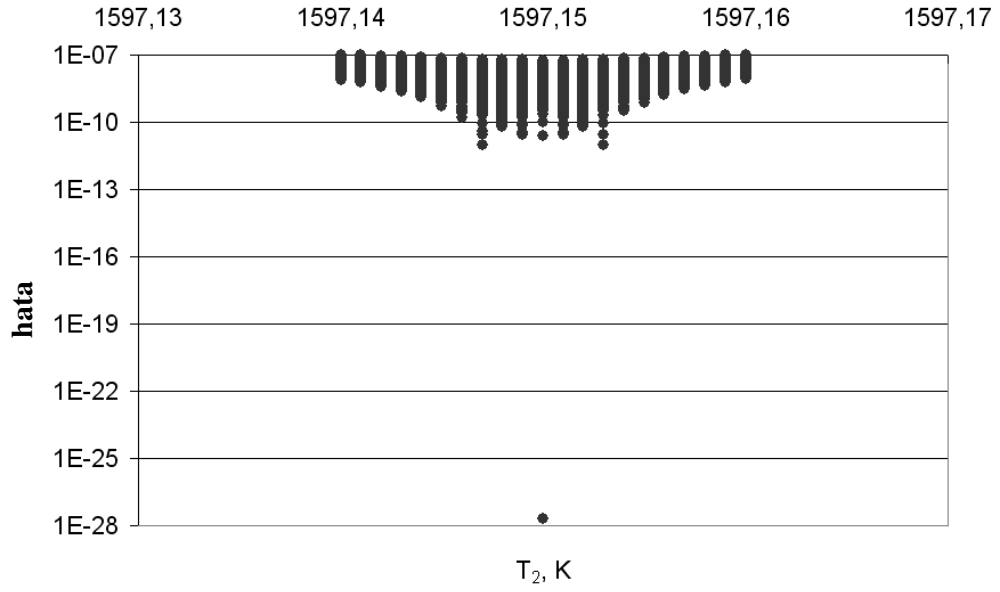
Çift dalgaboyu tekniği tarafından tanımlanan ve bu (ve diğer tüm) nümerik hesaplamalarda kullanılan hata fonksiyonu:

$$hata = \frac{\left(\frac{S_{cal}(\lambda_1, T_1)}{S_{cal}(\lambda_1, T_2)} - \frac{S_{meas}(\lambda_1, T_1)}{S_{meas}(\lambda_1, T_2)} \right)^2}{\left(\frac{S_{meas}(\lambda_1, T_1)}{S_{meas}(\lambda_1, T_2)} \right)^2} + \frac{\left(\frac{S_{cal}(\lambda_2, T_1)}{S_{cal}(\lambda_2, T_2)} - \frac{S_{meas}(\lambda_2, T_1)}{S_{meas}(\lambda_2, T_2)} \right)^2}{\left(\frac{S_{meas}(\lambda_2, T_1)}{S_{meas}(\lambda_2, T_2)} \right)^2} \quad (3.3)$$

Buradaki hatanın ölçümle alakası yoktur, basitçe deneysel ölçüm sonuçları ile teorik Planckian ışıması arasındaki fark, hata olarak isimlendirilmiştir. Hesaplamalar için Monte Carlo yöntemi kullanıldığında hata fonksiyonunun minimumlarının bulunması mümkün olmamıştır. Bunun nedeni hata fonksiyonunun aşırı yerleşmiş olması ve rastgele sıcaklık değerleri üreterek bulunmasının neredeyse imkansız olmasıdır. İki sıcaklığın $\pm 0,15$ K yakınında 0,01 K iterasyon adımıyla (rastgele olmayan) bir nümerik hesaplama yapıldığında, minimum hata gerçek sıcaklık noktalarında elde edilmiştir (Şekil 3.30-31).



Şekil 3.30 Monokromatik dalgalıboylarında teorik Planckian sinyalleri için nümerik (olasılıksal değil) T_1 sonuçları [16]



Şekil 3.31 Monokromatik dalgalıboylarında teorik Planckian sinyalleri için nümerik (olasılıksal değil) T_2 sonuçları [16]

Görüldüğü üzere sıcaklık değerlerinin başlangıçtaki 2 sıcaklık değerine eşit olduğu sadece bir nokta bulunmaktadır. Sağa veya sola bir adım (0,01 °C) gidildiğinde bile çok daha yüksek hata oluşmaktadır ve bu durum, yeterince düşük tarama adımı (burada en azından 0,01 °C) kullanılmadığında belirlenemeyebilir.

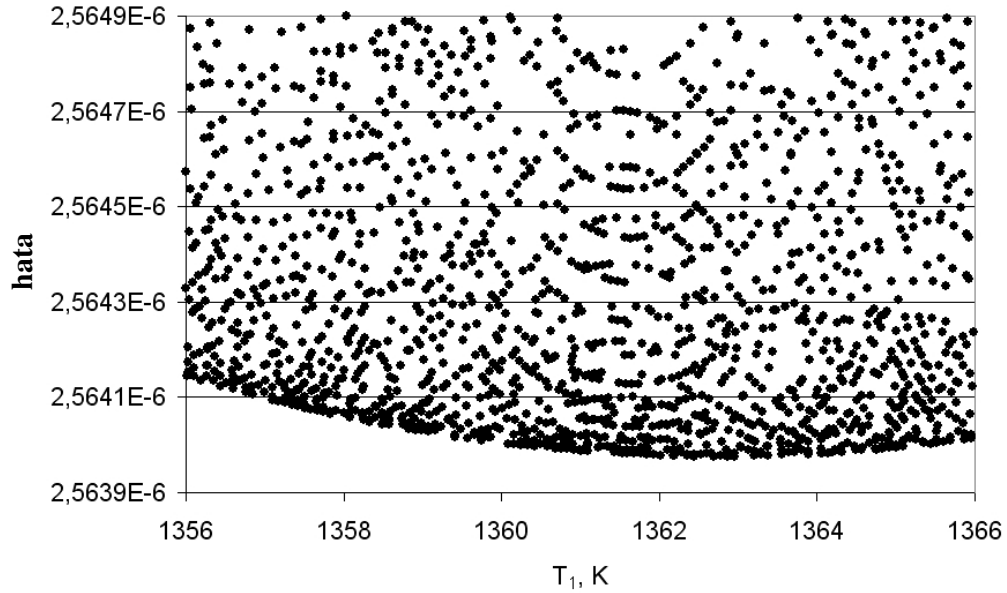
Monokromatik varsayım yerine detektör kafalarının tayfsal tepkilerinin kullanılması hata fonksiyonunun biraz daha yayılmasına neden olacağı ve olasılık temelli bir algoritma kullanılmasına izin vereceği tahmin edilmiştir.

3.3.3 Ölçülen Sinyaller ve Tayfsal Tepkilerle Uygulama

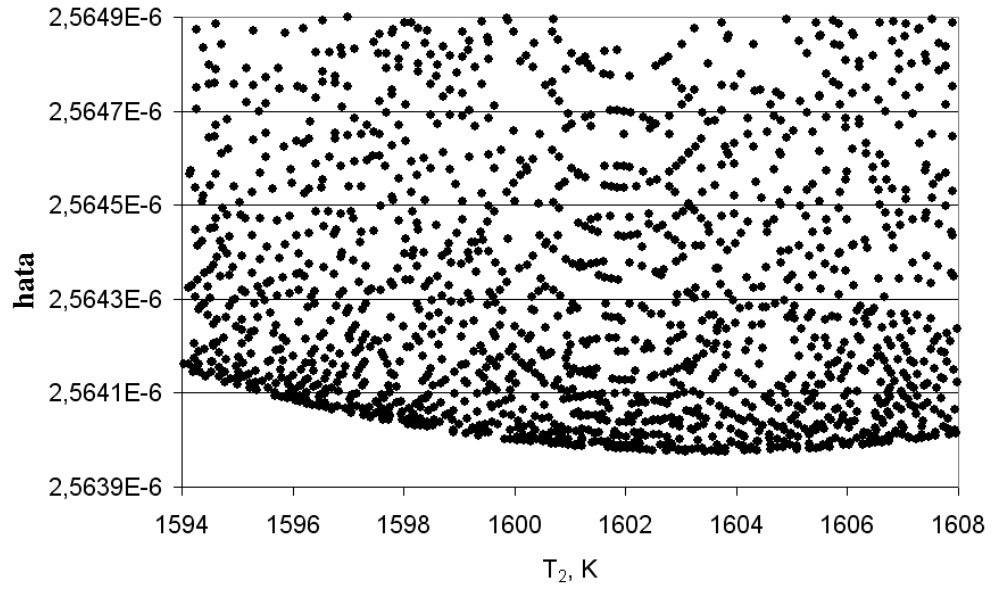
650 nm ve 900 nm kafaların ölçülen tayfsal tepkileriyle ve ölçülen plato sinyalleriyle uygulama için (Eşitlik 3.3)'deki S_{cal} yerine aşağıdaki ifade kullanılır:

$$S_{cal}(\lambda_i, T_j) = \int_{\lambda_{i,first}}^{\lambda_{i,last}} \frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T_j}} - 1} SR_i(\lambda) d\lambda \quad (3.4)$$

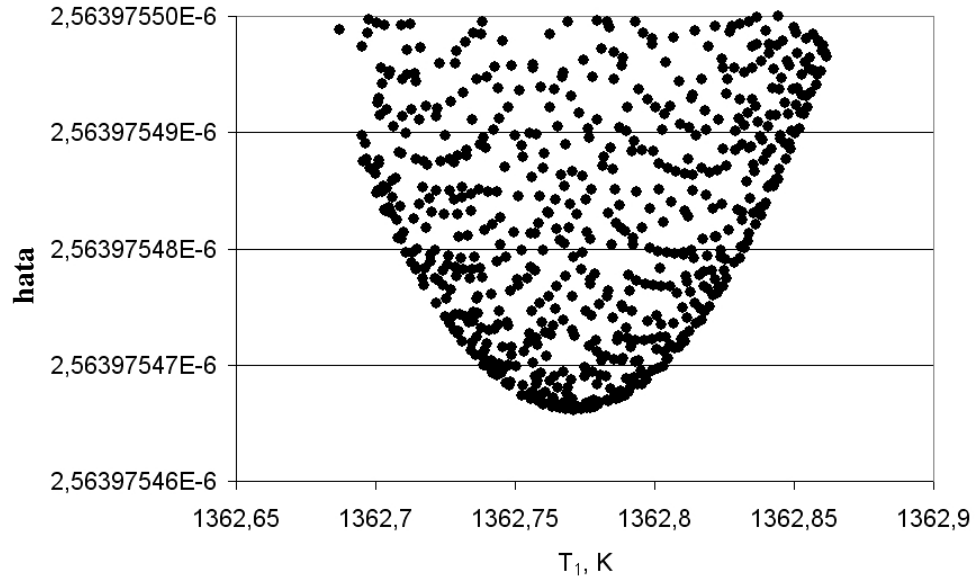
Ölçülen Bakır ve Co-C plato sinyalleri ve 650 nm ve 900 nm detektör kafalarının tayfsal tepkileri algoritmaya girildiğinde hata fonksiyonlarından oluşan bir “ağ” şeklindeki hata minimizasyon grafikleri elde edilmiştir (Şekil 3.32-35).



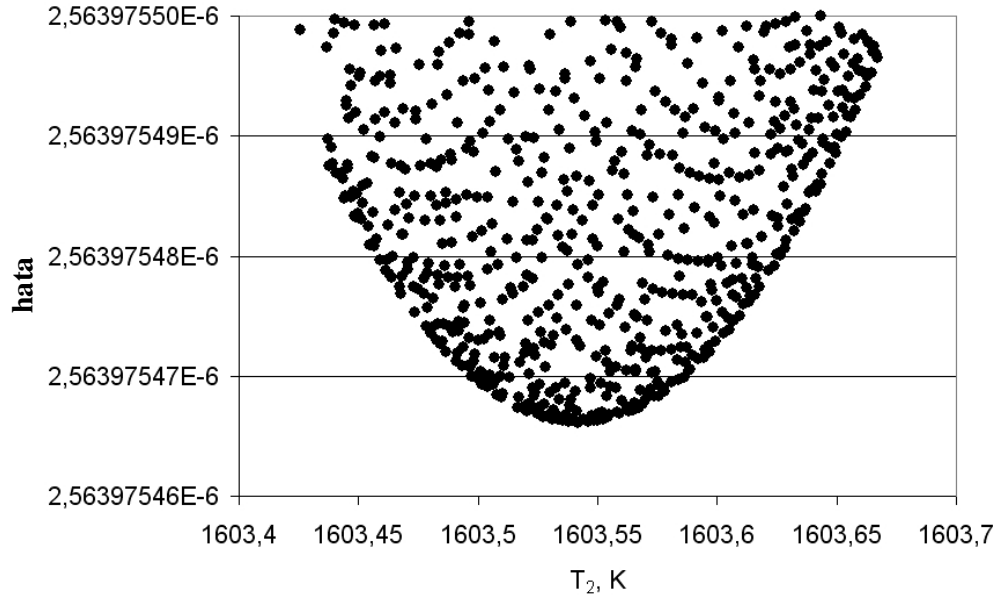
Şekil 3.32 Ölçülen sinyaller ve tayfsal tepkilerle T_1 için Monte Carlo hesaplama sonuçları [16]



Şekil 3.33 Ölçülen sinyaller ve tayfsal tepkilerle T_2 için Monte Carlo hesaplama sonuçları [16]



Şekil 3.34 Ölçülen sinyaller ve tayfsal tepkilerle T_1 için Monte Carlo hesaplama sonuçları (yakınlaştırılmış) [16]



Şekil 3.35 Ölçülen sinyaller ve tayfsal tepkilerle T_2 için Monte Carlo hesaplama sonuçları (yakınlaştırılmış)

Bakır (ITS-90’a göre 1084,62 °C) ve Co-C (bir dizi karşılaştırma sonucuna göre yaklaşık 1324 °C) termodinamik sıcaklıkları sırasıyla 1089,62 °C ve 1330,4 °C olarak elde edilmiştir. “Çift dalgaboyu yöntemi” kullanarak ve ITS-90 yöntemi ile elde ettiğimiz değerler arasında, Bakır plato değeri için 5 °C’lik ve Co-C plato değeri için yaklaşık 6,4 °C’lik bir fark görülmüştür.

Gerçekte UME’de ITS-90 radyasyon sıcaklığını oluştururken bu kadar yüksek miktarda görünmemektedir. Bunun bir nedeni, ITS-90 yönteminde olduğu gibi bir referans sıcaklık ataması yapıldığında olası hata kaynaklarının (örn termometre doğrusallığı, akım-voltaj yükselticisinin kazanç değeri ve tayfsal tepki vb) sıcaklık değerleri üzerindeki etkisi indirgenmekte ancak tamamen ortadan kalkmamaktadır. Bu nedenle “çift dalgaboyu yöntemi”nde elde edilen farklar ITS-90 ölçek gerçekleştiriminde bir hata olduğunu gösterebilir, fakat ITS-90’daki hata bu farklar kadar yüksek değildir. Gerçekte ITS-90’daki hata çok daha küçüktür. Dolayısıyla bu yöntem yerel ITS-90 ölçeği gerçekleştiriminin doğruluğunu ve bütünselliğini kontrol etmek için pratik bir yol da sağlamaktadır.

Bu çalışmada çift dalgaboyu tekniğinin deneysel bir gösterimi gerçekleştirilmiştir. ITS-90 yöntemi ve çift dalgaboyu yöntemi arasındaki fark bakır ve Co-C için sırasıyla 5 °C ve 6,4 °C hesaplanmıştır. Bu büyük fark, tayfsal tepki, yükseltici kazancı, yükseltici doğrusallığı vb. ölçüm belirsizliklerinin etkisinin ITS-90 yöntemine göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar ilk sonuçlardır ve yukarıda sıralanan ölçümlerde yapılacak iyileştirmeler muhtemelen daha tutarlı sıcaklık değerleri verecektir. Dalgaboyu ve plato değerlerini dikkate alan bu yöntemin detaylı belirsizlik analizi henüz gerçekleştirilmemiştir. Bu tekniği Re-C ve TiC-C gibi yüksek sıcaklık ötetiklerin sıcaklıklarının ve ara sıcaklıklarda ITS-90'dan olan farkın belirlenmesi için kullanılması planlanmaktadır.

Sistem üzerinde gerçekleştirilebilecek diğer bir iyileştirme bir dizi girişim filtresi ile donatılmış daha fazla detektör kafası kullanmak olacaktır. Girişim filtreleri yerine bir spektrometre kullanılmasının ise böyle bir optik düzenekte daha düşük hassasiyeti sonuç vereceği ve belirsizliği büyük oranda artıracakı düşünülmektedir. Bu nedenle çalışmalara girişim filtreleri ile devam edilmesi planlanmaktadır.

4. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Gerçekleştirdiğimiz ötetik araştırmasının amacı yeni “sıcaklık sabit noktaları”, yani sıcaklıkları bir fiziksel işlem ile ölçülebilen sıcaklık kaynakları geliştirilmesidir. Bu fiziksel işlem metal ve karbonun ötetik karışımının ergimesi veya donmasıdır (faz geçişi). Bu işlem fiziksel bir olay olduğundan, farklı üreticiler tarafından yapılan farklı ötetik hücrelerinin faz geçiş sıcaklıkları arasında fark olmamalıdır. Ötetik noktanın gerçek bir “sabit nokta” olarak kabul edilip edilemeyeceğini belirlemek için aynı üretici tarafından yapılan farklı hücreler arasında ve farklı üreticiler tarafından yapılan hücreler arasında karşılaştırmalar yapılmış, farklı büyüklüklerdeki hücrelerin kullanılmasının da değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir.

4.1 Kısa Dönem Ölçümleri

Literatüre baktığımızda Co-C için INM, NMIJ, NPL PTB (Fransa, Japonya, İngiltere ve Almanya ölçümbilim enstitüleri) arasında yapılan bir karşılaştırmada ergime sıcaklıkları arasındaki fark 0,12 °C’den düşükken [41], NIST ve NMIJ (ABD ve Japonya ölçümbilim enstitüleri) arasındaki diğer bir karşılaştırmada bu fark 73 mK’den (0,073 °C) düşük bulunmuştur [36] (Bkz. Çizelge 2.3).

Gerçekleştirdiğimiz tez çalışmasında, aynı hücre için (UME-1 hücresi) aynı günde ve aynı fırın parametreleri ile alınan ölçümlerde kısa dönem tekrarlanabilirlik 10 mK olarak belirlenmiştir. Bu değer aynı günde elde edilen 3 ergime platosu değerinin standart sapması alınarak belirlenmiştir. Tek bir hücre için (UME-1) farklı günlerde ve farklı fırın ayarlarıyla elde edilen plato değerlerinin tekrar üretilebilirliği ise 40 mK olarak belirlenmiştir. Benzer bir çalışmada [77] aynı hücre ile kısa süre içerisinde alınan 11 ergime sıcaklığında tekrarlanabilirlik 30 mK olarak belirlenmiştir. Woolliams ve diğerleri [3] tarafından incelenen çalışmalarda, ötetik noktalarda 20 mK mertebelerinde tekrarlanabilirliğe ulaşıldığı belirtilmektedir. Bu değerler göz önüne alındığında UME tarafından üretilen Co-C hücrelerinin kısa dönem tekrarlanabilirlik değerlerinin diğer enstitüler tarafından üretilen benzerleriyle denk olduğu görülmektedir.

Aynı Co-C hücresi için UME (ölçüm belirsizliği = 0,20 °C, k=2) ve LNE-INM (ölçüm belirsizliği = 0,25 °C, k=2) laboratuvarlarında kısa süre ara (~ 2-3 ay) ile yapılan karşılaştırma ölçümlerinde iki laboratuvar ölçümleri arasındaki fark 0,12 °C olarak belirlenmiştir. Bu değer NIST ve NMJJ arasındaki karşılaştırma sonucu kadar iyi değilse de yukarıda bahsi geçen dörtlü karşılaştırma sonucu göz önüne alındığında yeterince küçüktür ve karşılaştırmadaki ölçüm belirsizliğinin içinde kalmaktadır.

Paris'te (UME-1) ve UME'de (UME-2) üretimi gerçekleştirilen iki farklı hücrenin UME'de alınan plato değerleri arasındaki fark ise (ölçümler arasındaki süre < 2 gün) 10 mK olarak belirlenmiştir. Ölçümlerin kısa süre arayla alınması sayesinde radyasyon termometresinin kaymasının etkisinin ortadan kaldırıldığı bu ölçümde alınan sonuç, farklı hücrelerin 10 mK'e kadar birbirine denk olduğunu göstermektedir ki bu değer saf metal sabit noktaları için bile ideal bir değerdir.

4.2 Uzun Dönem Ölçümleri

Fırın parametrelerini (sıcaklık farkı, akım artış değeri ve akım artış hızı) sabit tutarak ve rastgele değiştirerek elde edilen sonuçların uzun dönemli karşılaştırılmasında, ergime noktası değerleri için fırın parametrelerine bir bağımlılık belirlenmemiştir. Belirli parametre seçimleri plato sürelerini uzatıp, platonun düzleşmesine katkıda bulunsa da uzun dönem (4-5 yıl) ölçümleri göz önüne alındığında fark belirlenmemiştir. Yine literatürde de [3] benzer sonuçlar verilmekte, ergime noktasının fırın ısıtma parametrelerinden çok etkilenmediği, donma noktasının ise aşırı duyarlı olduğu belirlenmiştir ki bu durum UME'de yapılan ölçümlerde de aynı şekilde gözlenmiştir.

4,5 yıl süresince alınan, dört farklı hücreye ait 74 ölçümün tekrar üretilebilirliği 197 mK olarak bulunmuştur. Tek bir hücre için 3,5 süresince alınan 41 ölçümün tekrar üretilebilirliği ise 138 mK olarak hesaplanmıştır. Benzer çalışmalarda [74] 0,1 ila 0,2 K arasındaki tekrar üretilebilirlik değerlerini gerçekçi ve ulaşılabilir olarak saptamaktadır. Ötetik noktaların uzun dönem tekrar üretilebilirlikleri üzerine

alışmalar henüz sınırlı sayıdadır. Bizim alışma sonuçlarımız mevcut olan değerklerle örtüşmektedir.

4.3 Çift Dalgaboyu Yöntemi

Çift dalgaboyu yönteminin deneysel sonuçlara uygulanmasıyla ilgili henüz yayınlanmış bir çalışma bulunmamaktadır. Her ne kadar Woolliams ve diğerkleri [76] yöntemi detaylı olarak inceleyip nümerik simülasyon çalışmaları yapmış ve yöntemin uygulanmasına dair monokromatör temelli bir düzenek tasarlamışsa da deneysel sonuçlara uygulama henüz gerçekleştirilmemiştir. Ancak farklı yöntemlerle gerçekleştirilen termodinamik sıcaklık belirleme çalışmaları mevcuttur.

Anhalt ve diğerkleri [26] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada Co-C hücresi ergime noktası sıcaklığı NMIJ, NPL ve LNE-INM/CNAM'ın ortalaması olarak 1597,18 K (1324,03 °C) olarak belirlenmiştir. Ortalama belirsizlikler 0,22 °C (k=2) civarındadır. NPL tarafından üretilen Co-C hücreleri üzerinde PTB ve NIST tarafından gerçekleştirilen termodinamik sıcaklık belirleme çalışmasında iki enstitü arasındaki fark 0,32 °C olmuştur.

Bizim gerçekleştirdiğimiz çalışmada bakır ve kobalt-karbonun ergime sıcaklıkları sırasıyla 5 °C ve 6,4 °C farklı olarak bulunmaktadır ve bu değerkler bu yöntemin geçerli bir termodinamik sıcaklık belirleme yöntemi olarak kabul edilebilmesi için henüz çok yüksektir. Makul olan 0,3 °C – 0,5 °C veya daha düşük değerklerdir. Yöntemimizdeki fark büyük olasılıkla termometrenin düşük sıcaklıklardaki (ve dolayısıyla düşük foto akımdaki) doğrusallığının değışmesinden kaynaklanmaktadır. Radyasyon termometresinin doğrusallığının belirlenip hesaplamalara dahil edilmesi farkı makul seviyelere çekecektir. Yöntem bir ilk uygulama olması yönüyle en azından kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında ötetik faz geçişi sıcaklıklarının referans sıcaklık sabit noktası olarak kullanılabilirlikleri araştırılmış, bu amaçla ötetik sabit noktaların üretim ve ölçüm düzeneği oluşturularak 1 adet LNE-INM/CNAM'da (Paris) 2 adet TÜBİTAK-UME'de olmak üzere 3 adet Co-C ötetik sabit nokta hücresi yapımı gerçekleştirilmiştir. Hücre yapım düzeneği ve doldurma prosedürü detaylı olarak yazılarak ötetik hücre yapım kabiliyeti TÜBİTAK-UME Sıcaklık Laboratuvarı'na kazandırılmıştır.

Hücrelerin referans nokta olarak kullanılabilirliklerini ve diğer ölçümbilim enstitüleri tarafından üretilen Co-C hücreleri ile benzerliklerini belirlemek için üretilen hücrelerin faz geçiş sıcaklıkları referans radyasyon termometresi ile kısa ve uzun dönemde incelenmiştir. Bu kapsamda LNE-INM/CNAM'da ve TÜBİTAK-UME'de üretilen hücreler karşılaştırılmıştır.

Üretilen Co-C hücrelerinde elde edilen (kısa dönem) tekrarlanabilirlik ve (uzun dönem) tekrar üretilebilirlik değerleri, bu ötetik noktaların referans sıcaklık noktaları olarak kullanılma potansiyellerini desteklemektedir. Ölçüm sonuçları, diğer ölçümbilim enstitülerinin benzer çalışmalarında alınan sonuçlarla örtüşmektedir.

Bakır donma platosu ve Co-C ötetik noktası değerlerine uygulanan çift dalgaboyu yöntemi ile termodinamik sıcaklık tayini çalışmaları, olması gereken değerlere yakın değerler vermekle birlikte henüz bu yöntemin geçerli olabilmesi için yeterli değildir. Radyometrik ilke ile termodinamik sıcaklık tayini yapan diğer klasik yöntemlerden farklı olarak mutlak değil göreceli ölçümlere dayanan bu yöntemde ölçüm sistemini iyileştirerek ve karakterizasyon ölçümlerini tekrarlayarak bu yöntemi daha da geliştirmek gerekmektedir. Ölçüm sonuçlarımız bu yöntemin ilk deneysel uygulamasıdır ve bir termodinamik sıcaklık belirleme yolu olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] VIM dokümanı: JCGM 200:2008. International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM); http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_200_2008.pdf)
- [2] Y. Yamada, H. Sakate, F. Sakuma, A. Ono, in Proceedings of TEMPMEKO '99, 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, ed. by J. F. Dubbeldam, M.J. de Groot (Edauw Johannissen BV, Delft, 1999), pp. 535–540
- Yamada Y, Sakate H, Sakuma F and Ono A 1999 Radiometric observation of melting and freezing plateaus for a series of metal–carbon eutectic points in the range 1330 °C to 1950 °C *Metrologia* **36** 207–9
- [3] E.R. Woolliams, G. Machin, D.H. Lowe, R. Winkler, *Metrologia* **43**, R11 (2006)
- [4] Y. Yamada, MAPAN–J. Metrol. Soc. India **20**, 183 (2005)
- [5] Sadli M, Fischer J, Yamada Y, Sapritsky V I, Lowe D and Machin G 2004 Review of metal–carbon eutectic temperatures: proposal for new ITS-90 secondary points *Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik)* (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) pp 341–7
- [6] Sadli M, Pehlivan O, Bourson F, Diril A, Ozcan K “Collaboration Between UME and LNE-INM on Co–C Eutectic Fixed-Point Construction and Characterization”, *Int J Thermophys* (2009) **30**:36–46
- [7] John D. Verhoeven, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, 1975, John Wiley & Sons Inc
- [8] Porter D A, Easterling K E, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Second Edition, 1996, Chapman & Hall Publishing

- [9] Preston-Thomas H 1990 The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) *Metrologia* **27** 3–10
- [10] Preston-Thomas H 1990 The international Temperature Scale of 1990 (ITS-90) *Metrologia* **27** 107
- [11] Fischer J *et al* 2002 Uncertainty budgets for realization of ITS-90 by radiation thermometry *Proc. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, 7 (Chicago, USA) *AIP Conf. Proc.* **684** 631–8
- [12] Fischer J, Jung H J 1989 Determination of the thermodynamic temperatures of the freezing points of silver and gold by near-infrared pyrometry *Metrologia* **26** 245–52
- [13] Fox N P, Martin J E and Nettleton D H 1991 Absolute spectral radiometric determination of the thermodynamic temperatures of the melting/freezing points of gold, silver and aluminum *Metrologia* **28** 357–74
- [14] Fox N P 2001 Advances in radiometric methods for the determination of thermodynamic temperature and its impact on ITS-90 *Proc. 8th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Berlin)* (Berlin: VDE) pp 27–35
- [15] JCGM 100:2008 GUM 1995 with minor corrections; Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement, http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf)
- [16] Diril A, Pehlivan Güven Ö, Characterization of UME-made Co-C eutectic fixed-point blackbody cells and thermodynamic temperature measurements, to be published in Tempmeko 2010, Slovenia and in Int J Thermophys.
- [17] Yamada Y, Sasajima N, Sakuma F, Ono A, “Realizing Fixed Points Above the Copper Point up to 2500 °C using metal-carbon eutectics” Tempmeko 2001.

- [18] Sapritsky V I and Prokhorov A V 1995 Spectral effective emissivities of nonisothermal cavities calculated by the Monte Carlo method *Appl. Opt.* **35** 5645–52
- [19] Bedford 1988 Calculation of effective emissivities of cavity sources of thermal radiation *Theory and Practice of Radiation Thermometry* ed D P DeWitt and G D Nutter (New York: Wiley)
- [20] Galal-Yousef S, Sperfeld P and Metzdorf J 2000 Measurement and calculation of the emissivity of a high temperature black body *Metrologia* **37** 365–8
- [21] Ballico M 2001 High precision measurement of the emissivity of small fixed point blackbodies *Proc. 8th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Berlin)* (Berlin: VDE) pp 233–7
- [22] Jimeno-Largo P 2005 Novel high temperature metal–carbon eutectic fixed points: Influence of impurities and of the temperature distribution at the radiant cavity *PhD Thesis* Universidad de Valladolid
- [23] Jimeno-Largo P, Yamada Y, Bloembergen P, Villamanan M and Machin G 2004 Numerical analysis of the temperature drop across the cavity bottom of high temperature fixed-points for radiation thermometry *Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik)* (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) pp 335–40
- [24] Martin J E, Fox N P and Key P J 1985 A cryogenic radiometer for absolute radiometric measurements *Metrologia* **21** 147–55
- [25] Quinn T J and Martin J E 1985 A radiometric determination of the Stefan–Boltzmann constant and thermodynamic temperatures between -40°C and $+100^{\circ}\text{C}$ *Phil. Trans. R. Soc.* **316** 85–189

- [26] Anhalt K, Hartmann J, Lowe D, Machin G, Sadli M and Yamada Y 2006 Thermodynamic temperature determinations of Co–C, Pd–C, Pt–C and Ru–C eutectic fixed-point cells *Metrologia* **43** S78–83
- [27] Sperfeld P, Metzdorf J, Galal-Yousef S, Stock K D and Möller W 1998 Improvement and extension of the black-body-based spectral irradiance scale *Metrologia* **35** 267–71
- [28] Sperfeld P 1999 Entwicklung einer empfängergestützten spektralen Bestrahlungsstärkeskala *PhD Thesis* Braunschweig
- [29] Yoon H W, Gibson C E and Barnes P Y 2002 Realization of the National Institute of Standards and Technology detector-based spectral irradiance scale *Appl. Opt.* **41** 5879–90
- [30] Woolliams E R 2003 Development and evaluation of a high temperature blackbody source for the realisation of NPL's primary spectral irradiance scale *PhD Thesis* University of Manchester
- [31] Ogarev S A, Khlevnoy B B, Samoylov M L, Shapoval V I and Sapritsky V I 2004 New high-temperature pyrolytic graphite blackbody sources for precision measurements in radiation thermometry *Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik)* (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) pp 569–74
- [32] Sapritsky V I, Ogarev S A, Khlevnoy B B, Samoylov M L and Khromchenko V B 2003 Development of metal–carbon high-temperature fixed-point blackbodies for precision photometry and radiometry *Metrologia* **40** S128–31
- [33] Avner S H, in *Introduction to Physical Metallurgy*, 1974, 2nd edition, McGraw-Hill, p.123
- [34] Stephen H. Davis, *Theory of Solidification*, Cambridge University Press, 2001

- [35] Ishida K & Nishizawa T, The Co-C (Carbon-Cobalt) System, *Journal of Phase Equilibria*, Vol.12 No.4 1991
- [36] Sasajima N, Yoon H W, Gibson C E, Khromchenko V B, Sakuma F and Yamada Y 2006 The NIST eutectic project: construction of Co-C, Pt-C and Re-C fixed-point cells and their comparison with the NMIJ *Metrologia* 43 S109–14
- [37] Lowe D and Machin G 2003 Metal-carbon eutectic alloy high-temperature (to 2500 °C) fixed-points as stable reference sources at the National Physical Laboratory *Proc. 11th Int. Metrology Conf. Metrologie 03 (Collège Français de Métrologie, Toulon, France) (Electronic Proceedings)*
- [38] Machin G, Yamada Y, Lowe D, Sasajima N, Sakuma F and Kai F 2001 A comparison of metal-carbon eutectic blackbody cavities of rhenium, iridium, platinum and palladium between NPL and NMIJ *Proc. 8th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Berlin)* (Berlin: VDE) pp 851–6
- [39] Sasajima N, Sakharov M K, Khlevnoy B B, Yamada Y, Samoylov M L, Ogarev S A, Bloembergen P and Sapritsky V I 2004 A comparison of Re-C and TiC-C eutectic fixed-point cells among VNIIOFI, NMIJ and BIPM *Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik)* (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) pp 1107–15
- [40] Machin G, Yamada Y, Lowe D, Sasajima N, Anhalt K, Hartmann J, Goebel R, McEvoy H C and Bloembergen P 2004 A comparison of high temperature fixed-points of Pt-C and Re-C constructed by BIPM, NMIJ and NPL *Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik)* (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) 1049–56

- [41] Anhalt K, Hartmann J, Lowe D, Machin G, Sadli M, Yamada Y and Bloembergen P 2005 A comparison of Co–C, Pd–C, Pt–C, Ru–C and Re–C eutectic fixed points independently manufactured by three different institutes *Proc. Newrad (Davos, Switzerland)* (Physikalisch-Meteorologisches Observatorium Davos) pp 289-90
- [42] Lowe D and Yamada Y 2006 Reproducible metal–carbon eutectic fixed-points *Metrologia* **43** S135–9
- [43] Fourrez S, Bailleul G, Morice R and Machin G 2003 HIMERT: Industrial calibration of type S, B and C thermocouples by comparison to metal–carbon eutectic cells: interest and perspectives *Proc. 11th Int. Metrology Conf. Metrologie 03* (Toulon, France) (Electronic Proceedings)
- [44] Morice R, Megharfi M, Favreau J-O, Morel E, Didialaoui I and Filtz J-R 2004 Realization of metal–carbon fixed points for calibration of contact thermometers at high temperatures *Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko)* (Dubrovnik) (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) pp 847–52
- [45] Morice R, Lihrmann M, Favreau J-O, Morel E and Megharfi M 2003 Etude d'une gaine de mise en oeuvre des couples thermoélectriques en environnement graphite jusqu'à 2200K *Proc. 11th Int. Metrology Conference, Metrologie 03* (Collège Français de Métrologie, Toulon, France) (Electronic Proceedings)
- [46] Morice R, Favreau J-O, Deuze T and Filtz J-R 2005 A thermocouple application of metal–carbon eutectic fixed points at LNE *Proc. SICE Annual Conf. (Okayama)* pp 678–82
- [47] Ogura H, Izuchi M and Arai M 2005 Co–C eutectic point for thermocouple calibration *Proc. SICE Annual Conf. (Okayama)* pp 2456–9

- [48] Yamada Y, Sakuma F and Ono A 2000 Thermocouple observations of melting and freezing plateaus for metal–carbon eutectics between the copper and palladium points *Metrologia* 37 71–3
- [49] Ogura H, Yamazawa K, Masaya I and Masaru A 2004 EMF changes of Pt/Pd thermocouples in the range from 1080 °C to 1330 °C *Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik) (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture)* pp 459–64
- [50] Edler F and Baratto A C 2005 A cobalt–carbon eutectic fixed point for the calibration of contact thermometers at temperatures above 1100 °C *Metrologia* 42 201–7
- [51] Kim Y-G, Yang I, Kwon S-Y and Gam K-S 2006 Features of Co–C and Ni–C eutectic transitions for use in thermocouple thermometry *Metrologia* 43 67–70
- [52] Gotoh M 2001 Testing of Pt/Pd thermocouples and the NiC eutectic point *Proc. 8th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Berlin) (Berlin: VDE)* pp 67–72
- [53] Sadli M, Machin G, Lowe D, Hartmann J and Morice R 2001 Realisation and comparison of metal–carbon eutectic points for radiation thermometry applications and W–Re thermocouple calibration *Proc. 8th Int. Symp. On Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Berlin) (Berlin: VDE)* pp 507–12
- [54] Edler F, Anhalt K and Hartmann J 2005 (Poster presentation) Novel fixed point cell design for simultaneous contact and non-contact temperature measurements *Proc. 205. PTB Workshop. High-temperature Fixed-points for Industrial and Scientific Applications (Berlin)*
- [55] Yamada Y and Bloembergen P 2004 On the properties of hyper-eutectic metal–carbon fixed points *Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements*

in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik) (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) pp 171–6

[56] Yamada Y and Bloembergen P 2004 High-temperature metal–carbon eutectic fixed-point cells with improved robustness Proc. SICE Annual Conf. in Sapporo (Sapporo, Japan) pp 1027–30

[57] Yamada Y, Khlevnoy B B, Wang Y, Wang T and Anhalt K 2006 Application of metal (carbide)–carbon eutectic fixed points in radiometry Metrologia 43 S140–4

[58] Machin G, Yamada Y and Bloembergen P 2005 M(C)–C eutectic research plan—the next steps <http://www.bipm.fr/wg/CCT/CCT-WG5/Allowed/Miscellaneous/CCT-WG5-docs-01.pdf>

[59] Saunders P, Bloembergen P and White D R 2004 Uncertainty in temperatures realised by radiation thermometry using two fixed points Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik) (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) pp 1149–54

[60] Bloembergen P, Yamada Y, Yamamoto N and Hartmann J 2002 Realizing the high-temperature part of a future ITS with the aid of eutectic metal–carbon fixed points Proc. Temperature: Its measurement and Control in Science and Industry, 7 (Chicago, USA) AIP Conf. Proc. 684 291–6

[61] Saunders P 2003 Propagation of uncertainty for non-linear calibration equations with an application in radiation thermometry Metrologia 40 93–101

[62] Saunders P and White D R 2003 Physical basis of interpolation equations for radiation thermometry Metrologia 40 195–203

- [63] Shimizu T, Iwasaki T, Yamada Y, Sasajima N and Wang Y 2005 Pd–C and Re–C fixed points as transfer standards for high-temperature scale dissemination Proc. SICE Annual Conf. (Okayama) pp 658–63
- [64] Yamada Y, Duan Y, Ballico M, Park S N, Sakuma F and Ono A 2001 Measurement of Rh–C, Pt–C and Ru–C eutectic points by four national metrology institutes *Metrologia* **38** 203–11
- [65] Sasajima N, Yamada Y, Zailani B M, Fan K and Ono A 2001 Melting and freezing behavior of metal–carbon eutectic fixed-point blackbodies *Proc. 8th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Berlin)* (Berlin: VDE) pp 501–6
- [66] Sakharov M K, Khlevnoy B B, Sapritsky V I, Samoylov M L and Ogarev S A 2004 Development and investigation of high-temperature fixed point based on TiC–C eutectics *Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik)* (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) pp 319–24
- [67] Lowe D and Machin G 2004 High-temperature fixed-points at the National Physical Laboratory *Proc. SICE Annual Conf. in Sapporo (Sapporo, Japan)* pp 802–6
- [68] Yamada Y, Sasajima N, Gomi H and Sugai T 2002 High-temperature furnace systems for realizing metal–carbon eutectic fixed points *Proc. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, 7 (Chicago) AIP Conf. Proc.* **684** 985–96
- [69] Ancsin J 2001 Equilibrium melting curves of silver using high-temperature calorimeters *Metrologia* **38** 1–7
- [70] Bongiovanni G, Crovini L and Marcarino P 1972 Freezing and melting of silver–copper eutectic alloys at very slow rates *High Temp.—High Pressures* **4** 573–87

- [71] McAllen J V 1972 Metal binary eutectics as fixed temperature points *Proc. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry* (Instrument Society of America) pp 265–74
- [72] McAllen J V 1982 Reference temperatures near 800 ° C *Proc. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, 5 (Washington)* (New York: American Institute of Physics) pp 371–6
- [73] Elliot R 1983 *Eutectic Solidification Processing* (London: Butterworths)
- [74] Lowe D and Machin G 2004 Development of metal–carbon eutectic based high temperature fixed-points for reproducibility studies *Proc. 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Tempmeko) (Dubrovnik)* (Zagreb, Croatia: Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) pp 177–81
- [75] Prokhorov A V, Mekhontsev S N, Sapritsky V I, in Proceedings of TEMPMEKO'99, 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, ed. By J. F. Dubbeldam, M.J. de Groot (Edauw Johannissen BV, Delft, 1999), pp. 698–703
- [76] Woolliams E R, Winkler R, Salim S G R, Harris P M, Smith I M, “The Double-Wavelength Technique—An Alternative Technique to Determine Thermodynamic Temperature”, *Int J Thermophys* (2009) 30:144–154
- [77] Bourson F, Briaudeau S, Rougié B, Sadli M, “Developments around the Co-C eutectic point at LNE-INM/Cnam”; *ACTA METROLOGICA SINICA*, Vol. 29, № 4A; October, 2008

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Çanakkale’de doğan Ahmet Diril, 1994 yılında İzmir Fen Lisesi’nden mezun oldu. Lisans eğitimini 1994-1998 yılları arasında Bilkent Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nde burslu olarak tamamladı. 1999 yılında TÜBİTAK-ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ’nde Radyasyon Sıcaklığı Laboratuvarı’nda çalışmaya başladı. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda yüksek lisansını tamamladı ve 2004 yılında aynı anabilim dalında doktora programına başladı. Halen TÜBİTAK-UME’de Uzman Araştırmacı olarak çalışmaya devam etmektedir.