

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

PLATİN PALADYUM ISILÇİFTLERDE
TAVLAMA SICAKLIĞININ ISILÇİFTİN
SAFSIZLIK VE HOMOJENLİĞİNE ETKİSİNİ
ARAŞTIRILARAK REFERANS
FONKSİYON TEKLİFİ

Narcisa ARİFOVİÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2003

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

PLATİN PALADYUM ISILÇİFTLERDE
TAVLAMA SICAKLIĞININ ISILÇİFTİN
SAFSIZLIK VE HOMOJENLİĞİNE ETKİSİNİ
ARAŞTIRILARAK REFERANS
FONKSİYON TEKLİFİ

Narcisa ARİFOVİÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç.Dr.Necati ECEVİT

GEBZE
2003

ÖZET

Belirli fiziksel büyüklüğün ölçüm kalitesi, yüksek keskinlik ve tekrarlanabilirliği olan ölçme sensörleri ile garanti altında olmaktadır. Sıcaklık metrolojide, ölçme cihazlarındaki olan devamlı iyileştirme kontak sıcaklık aralık ölçümlerinde (-200°C ile 961°C) yüksek keskinlik ve düşük belirsizliği ile sonuçlanmıştır. Ancak yüksek sıcaklık aralığında, yüksek keskinliğe ve düşük belirsizliğe sahip olan sıcaklık standartlara hala ihtiyacı var.

Son zamanlarda, NIST, IMGC, PTB ve BNM-NMI (ABD, Italya, Almanya ve Fransa Metroloji Enstitüleri) tarafından platin/paladyum ısılıçiftlerin yapım yöntemleri, karakterizasyonu ve referans fonksiyonları önermiştir. Bu araştırmaların sonucu, bu çeşit ısılıçiftler standard ısılıçiftlere (B,R ve S tipi) göre daha yüksek kararlılığa ve düşük belirsizliğe sahip olduğunu göstermiştir. Bu da yüksek sıcaklık aralığında, referans ısılıçift olarak kullanılmalarını uygun olduğunu göstermiştir.

Bu yöndeki çalışmalarla paralel olarak yüksek sıcaklık aralığında uygun referans ısılıçiftlerin yapımı amacıyla UME’de Pt/Pd ısılıçiftlerin yapımı ve karakterizasyon projesi başlatılmıştır.

Bu tezin temel hedefi, Pt/Pd ısılıçiftleri UME’de üretmek ve bu çeşit ısılıçiftlerin yüksek sıcaklık aralığında referans standart olarak kullanım potansiyelini incelemektir. Yapım prosedürlerin farklılıkların da bu çeşit ısılıçiftlerin özelliklere ve performansa olan etkisi incelenmiştir.

SUMMARY

Quality of measurement of certain physical quantity has been provided by high precision and reproducible measurement sensors. In temperature metrology, constant improvement in measurement equipment resulted in high precision of measurement of Kelvin, what is few mK in contact temperature range (-200°C - 961°C). Still, there is necessity for the high precise and reproducible temperature standards in higher temperature range.

Until the time being, the NIST, PTB, IMGC and BNM-NMI (ABD Italya, Almanya ve Fransa respectively) have been constructed, characterised and proposed new reference function for Pt/Pd thermocouples. The results of these investigations showed that this kind of thermocouples indeed have higher stability and lower uncertainty than the standard types of thermocouples (B, R and S types) what make them suitable for reference thermocouple in high temperature range. [6, 7, 8]

Following this trend for finding the appropriate reference thermocouple in the high temperature range, UME has been started the project of constructing and characterising of the Pt/Pd thermocouples.

The eases of this thesis has been construction of Pt/Pd thermocouples in UME and investigation of this type of thermocouples as high temperature range reference sensors. Also, the effects of the differences in the construction procedures on the performance and characteristics of this kind of thermocouples has been investigated.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında benden hiçbir yardımını ve desteğini esirgemeyen, beni sürekli olarak çalışmaya teşvik eden Sayın Hocam Doç.Dr. Necati Ecevit ve Sayın Doç. Dr. Sevilay Uğur teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Isılçift yapımı için bütün olanakları bana sunan Ulusal Metroloji Enstitüsüne (UME) ve Sıcaklık Laboratuvarına teşekkür ederim.

Bütün tez çalışması boyunca benden desteklerini, yardımlarını ve önerilerini esirgemeyen UME Sıcaklık laboratuvarı çalışanlarına ve UME personeline teşekkür ederim. Tercüme sırasında bana yardımcı olan Yüksek Fizik Mühendisi sayın Agah Bağçe'ye teşekkür ederim.

Tez çalışması boyunca, benden hiçbir yardımını ve desteğini esirgemeyen ve her türlü problemime katlanan sevgili eşim Mehedin ve oğlum Emin'e ve sevgili aileme de ayrıca teşekkür ederim.

Bana yardımcı olan herkese minnet borçluyum. Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK AÇIKLAMA	3
2.1. Makroskopik Yaklaşım	3
2.1.1. Seebeck Etkisi	3
2.1.2. Peltier Etkisi	4
2.1.3. Thomson Etkisi	4
2.1.4. Termodinamik Etkileşmeler	5
2.2. Mikroskopik Yaklaşım	8
2.2.1 Isı Kapasitesinin Önemi	9
2.3. Kristal Örgüdeki Kusurları	11
2.3.1 .Tavlama	12
2.3.2. Yeniden Oluşum (Recovery)	13
2.3.3. Tekrar Kristalleşme (Recrystallisation)	14
2.3.4. Tane Büyümesi (Grain growth)	14
2.4. Optik Mikroskop	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	17
3.1 Giriş	17
3.2. Pt/Pd Isılçiftlerin Yapımı	18
3.2.1. Isılçift Telleri	18
3.2.2. Isıl işlem (Tavlama)	18
3.2.3. İzolasyon	19
3.2.4. Sıcaklık Ölçme Ucu Yapımı	20

3.2.5. Isılçiftin Koruma Tüpünün İçerisine Yerleştirilmesi	20
3.2.6. Soğuk Ucu (Buz Nokta) Yapımı	21
3.2.7. Fırın Tavlama	21
3.3. Isıl İşlem ve Örnek Alınması	21
3.3.1 Mikroskop İle Alınan Ölçümler	23
3.4. Pt/Pd Isılçiftlerin Karakterizasyonu	26
3.4.1. Uluslar Arası Sıcaklık Ölçeği 1990 (ITS-90)	26
3.4.2. Sabit Noktalar	27
3.4.3. Ölçüm Düzenegi	29
3.4.4. Kararlılık Testi	29
3.4.5. Platin Paladyum Isılçiftlerin Sabit Noktadaki Kalibrasyonu	31
3.4.5.1. Bakır Donma Noktasındaki (1084,62 °C)	
Kalibrasyon Sonuçları	32
3.4.5.2. Gümüş Donma Noktasındaki (961,78 °C)	
Kalibrasyon ve Daldırma Derinliği Testin Sonuçları	33
3.5.4.3. Alüminyum Donma Noktasındaki (660.323 °C)	
Kalibrasyon ve Daldırma Derinliği Testin Sonuçları	34
3.5.4.3. Çinko Donma Noktasındaki (419.527 °C)	
Kalibrasyon ve Daldırma Derinliği Testin Sonuçları	35
4. REFERANS FONKSİYONU	37
4.1. Referans Fonksiyonun Tanımlanması	37
5. BELİRSİZLİK	42
5.1. Sabit Noktadaki Ölçüm Belirsizliği	42
5.1.1. Sabit Noktalarda Kalibre Edilen Isılçiftlerin Belirsizlik	
Bütçesinin Belirlenmesi	43
6. SONUÇ	45
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	48

SIMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

σ_A	Isılçift A bileşenin Thomson katsayısı
σ_B	Isılçift B bileşenin Thomson katsayısı
ASK	Mutlak Seebeck Katsayısı
BNM-INM	Fransa Metroloji Enstitüsü
C_v	Isı kapasitesi
dP_{AB}	Peltier katsayısı
E_{AB}	Isılçift gerilimi
E_F	Fermi seviyesi
IMGC	İtalya Metroloji Enstitüsü
ITS-90	Uluslar arası Sıcaklık Ölçeği 1990
k	kapsam faktörü
m_A	Isılçift A bileşenin ASK eğimi
m_B	Isılçift B bileşenin ASK eğimi
NIST	ABD Metroloji Enstitüsü
PTB	Almanya Metroloji Enstitüsü
RSK	Bağıl (Relative) Seebeck Katsayısı
S_A	Isılçift A bileşenin ASK'sı
S_{AB}	Bağıl (Relative) Seebeck Katsayısı
S_B	Isılçift B bileşenin ASK'sı
SPRT	Standart platin direnç termometresi
T	Sıcaklık
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
u	Birleşik belirsizlik
U	Toplam belirsizlik
UME	Ulusal Metroloji Enstitüsü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Temel Isılçift Devresi	3
2.2. Peltier Etkisi	4
2.3. Thomson Etkisi	5
2.4. Isılçift Termoeleman ASK'ları	7
2.5. Platin ve Paladyumun ASK'ların Sıcaklık İle Değişimi	8
2.6. Geçiş Metallerin Dış Bandın Yoğunluk Durumları	9
2.7. Ölçümlerde Kullanılan Mikroskobun Şeması	16
3.1. Tavlama Dolabı	19
3.2. Isılçift Tellerin İzolasyonu	20
3.3. Isılçiftin Ölçme Ucu	20
3.4. Isılçift Devresi	21
3.5. Pd Termoelemanlar İçin Elde Edilen Tane Büyümesi; a) Tavlamamış Telin Yapısı (Büyütme Oranı 415); b) 2 Saat Tavladıktan Sonraki Tane Büyükülüğü (Büyütme Oranı 88); c) 4 Saat Tavladıktan Sonraki Tane Büyükülüğü (Büyütme Oranı 88); d) 6 Saat Tavladıktan Sonraki Tane Büyükülüğü (Büyütme Oranı 88); e) 8 Saat Tavladıktan Sonraki Tane Büyükülüğü (Büyütme Oranı 88); f) 10 Saat Tavladıktan Sonraki Tane Büyükülüğü (Büyütme Oranı 44)	23
3.6. Pd Tel İçin Elde Edilen Tane Büyümesi	24
3.7. Pt Termoeleman İçin Elde Edilen Tane Büyümesi; a) Tavlamamış Telin Yapısı (Büyütme Oranı 166); b) 2 Saat Tavladıktan Sonraki Tane Büyükülüğü (Büyütme Oranı 830); c) 4 Saat Tavladıktan Sonraki Tane Büyükülüğü (Büyütme Oranı 415); d) 6 Saat Tavladıktan Sonraki Tane Büyükülüğü (Büyütme Oranı 166)	25
3.8. Pt Termoeleman İçin Elde Edilen Tane Büyümesi	26
3.9. Yüksek Sıcaklık SPRT ile Alınan Gümüş Sabit Noktanın Ergitme ve Donma Platoları	27
3.10 Pt/Pd 5 Nolu Isılçift İle Alınan Bakır Donma Noktasının Platosu	28
3.11. Bakır Sabit Noktasının Ölçme Düzeneği	29
3.12. Kararlılık Testin Sonuçları	30

3.13. Pt/Pd 1no’lu Isılçift İle Elde Edilen Bakır Donma Platosu	32
3.14. Pt/Pd 5 no’lu Isılçift İle Elde Edilen Bakır Donma Platosu	32
3.15. Gümüş Sabit Noktasındaki Daldırma Derinliği Testi	33
3.16. Alüminyum Sabit Noktasındaki Daldırma Derinliği Testi	34
3.17. Çinko Sabit Noktasındaki Daldırma Derinliği Testi	35
4.1 420°C – 1084 °C Aralığında UME Tarafından Teklif Edilen Fonksiyonu	38
4.2 420°C – 1084 °C Aralığında NIST/IMGC Tarafından Geliştirilen Fonksiyonu	39
4.3 UME ile NIST/IMGC Fonksiyonların Karşılaştırması	40
4.4 Sapma Fonksiyonun Davranışı	41
4.5 Seebeck Katsayısının Davranışı	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Pd Termoeleman İçin Elde Edilen Tane Büyümesi	24
3.2 Pt Termoeleman İçin Elde Edilen Tane Büyümesi	25
3.3 Platin/Paladyum Isılçiftler İçin Verilen Referans Elektromotor Kuvvet Değerleri (NIST-IMGC)	28
3.4 Kararlılık Testin Sonuçları	30
3.5 Gümüş Sabit Noktasındaki Daldırma Derinliği Sonuçları	33
3.6 Alüminyum Sabit Noktasındaki Daldırma Derinliği Sonuçları	34
3.7 Çinko Sabit Noktasındaki Daldırma Derinliği Sonuçları	35
4.1 UME Sabit Noktalarında Kalibre Edilen Altı Adet Isılçiftlerin Elektromotor Kuvvet Değerlerinin Ortalaması	37
4.3 420°C – 1084 °C Aralığında NIST/IMGC Tarafından Verilen Elektromotor Kuvvet Değerleri	39
4.3 UME ile NIST/IMGC Elektromotor Kuvvet Değerlerin Karşılaştırması	40
5.1 Sabit Noktalarında Kalibre Edilen Pt/Pd Isılçiftlerin Belirsizlik Bütçesi	43
5.2. Ag, Al ve Zn Sabit Noktaların Belirsizlik Hesapları	44

1. GİRİŞ

Standart Platin Direnç Termometresini (SPRT) -200 ile 961°C aralığındaki sıcaklık ölçümleri için, Uluslararası Sıcaklık Ölçeği 1990 (ITS-90) interpolasyon cihazı olarak tanımlamıştır [12]. Daha yüksek sıcaklık aralığında interpolasyon cihazı olarak pirometre ve interpolasyon denklemi olarak da Planck denklemi tanımlanmıştır. Oysa, pirometre ile alınan ölçümler, SPRT ile alınan ölçümlerden farklı bir niteliğe sahiptir. Yüksek sıcaklık aralığında pirometre ile alınan ölçümlerde, SPRT ile orta (kontak) sıcaklık aralığında yapılan ölçümlerde ihtiyaç duyulan cihazlar ve prosedürler farklılıklara ve yüksek belirsizliğe sahiptir. Yine de yüksek sıcaklık aralığında ısılıçift yardımıyla daha düşük belirsizliğe sahip olan kontak ölçümlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Yüksek sıcaklık aralığında kullanmak üzere birkaç standart ve standart olmayan ısılıçift çeşidi geliştirilmiştir. En son geliştirilen ve karakterize edilen platin/paladyum ısılıçiftlerdir. Bu ısılıçiftlerin kararlılığı ve sahip olduğu düşük belirsizlik nedeniyle referans ısılıçift olarak kullanılması ulusal metroloji enstitüleri tarafından tercih edilmektedir [6,7,8].

Isılıçiftlerin çalışma prensibi Seebeck etkisine dayanır. Basit olarak Seebeck etkisi, iki farklı metal birleştirildiğinde, eğer metallerin birleşik ve açık uçları farklı sıcaklıklarda olurlarsa bir elektromotor kuvveti (emf) oluşturmaktadır. Oluşan emf sıcaklığın bir fonksiyonudur. Eğer iki metal de saf metal ise, Seebeck etkisinden basit olarak söz edebiliriz. Oysa bugün kullanılan ısılıçiftlerde saf metaller değil, alaşımlar kullanılmaktadır. Bu da Seebeck etkisini fiziksel olarak modellenemeyecek kadar karmaşıktırmaktadır. Son yıllarda Pt/Au ve Pt/Pd ısılıçiftler ile yapılan çalışmalar bu problemi ortadan kaldırmıştır. Bu özellikle yüksek sıcaklıklarda kontak sıcaklığı ölçümlerinin daha kesin yapabileceği konusunda ümit vermiştir [6,7,8].

Bu çalışmanın amacı UME' de Pt/Pd ısılciftlerini üretmek, bu ısılciftleri sabit noktalarda kalibre ve karakterize etmek ve bu şekilde yüksek sıcaklıklarda referans olarak kullanılacak standardı incelemektir. Bu amaca ulaşabilmek için referans fonksiyonu da oluşturmak gereklidir. Daha sonra UME yapımı ısılciftler için oluşturulan referans fonksiyon daha önceki NIST-IMGC (sırasıyla ABD ve İtalya Metroloji Enstitüler) çalışmaları sonucunda elde edilen değerlerle karşılaştırılacaktır[6].

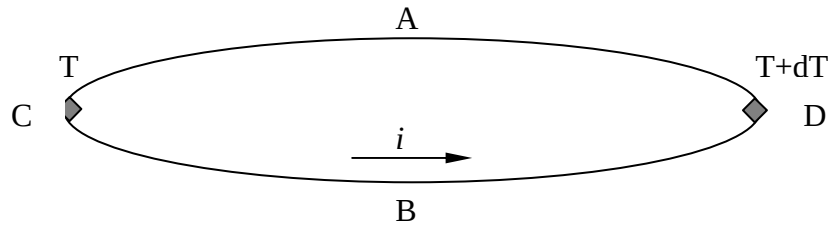
Bu tez çalışmasında, genel olarak ısılciftlerin teorisi ile birlikte bu termoelemanların seçiminde kullanılan kurallar anlatılacaktır. Isılciftlerin yapımı aşamasında kullanılan ısı işlem yöntemleri, teorisi ve termoelemanlar üzerinde belirgin değişiklikler ifade edilecektir.

2. TEORİK AÇIKLAMA

2.1. Makroskopik Yaklaşım

2.1.1. Seebeck Etkisi

Seebeck, bizmut-antimon metallerden oluşan devre ile deney yaparken termoelektrik etkisini fark etmiştir. Benzer olmayan iki iletken (A ve B) Şekil 2.1’de görüldüğü gibi birleştirildiğinde ve birleşme noktaları C ve D farklı sıcaklıklara maruz bırakıldığında termoelektrik güç oluşur [10]. Bu yolla üretilen gerilime Seebeck gerilimi, devreye de ısıçift denilmektedir. Gerilim-sıcaklık bağımlılığı belirli tip ısıçiftler için iyi bilinmektedir ve bu da ısıçiftlerin sıcaklık ölçümlerinde kullanılmasını uygun kılmaktadır.



Şekil 2.1 Temel Isıçift Devresi

Isıçiftler sıcaklığa doğrudan bağımlı olmayıp tel boyunca sıcaklık değişimiyle (gradyent) bağıntılıdır. S_{AB} bağıl Seebeck Katsayısını (RSK) gösterirse ısıçiftte sıcaklık değişimine bağlı ısıçift gerilimi E_{AB} aşağıdaki gibi yazılabilir [1]:

$$E_{AB} = S_{AB} \cdot dT \quad (2.1)$$

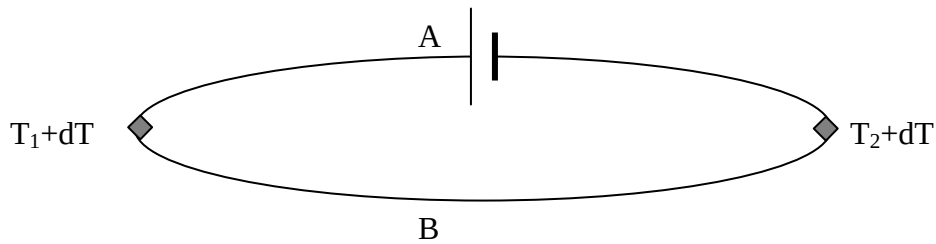
RSK, uçlarında sıcaklık farkı meydana geldiğinde en az iki termoeleman tarafından üretilen açık devre potansiyelidir. Isıçiftin her iki metalinin Mutlak Seebeck Katsayılarının (ASK) toplamı RSK’ye eşit olduğunu Thomson göstermiştir [1,10].

Isılçift devresinde Seebeck akımı geçerken iki farklı fiziksel etki gözlenebilir:

- 1) Peltier Etkisi
- 2) Thomson Etkisi

2.1.2. Peltier Etkisi

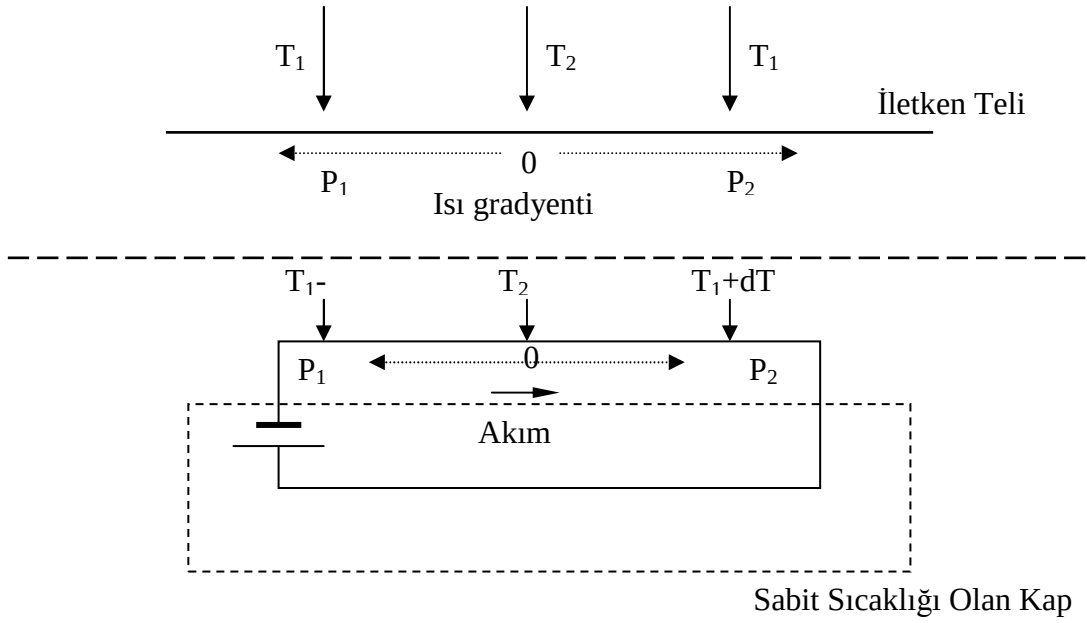
Peltier (1834), farklı iki iletkenin birleşim noktalarından akım geçerken ısı açığa çıktığını veya soğurulduğunu göstermiştir (Şekil 2.2). Eğer akım Seebeck akımı ile aynı yönde uygulanırsa sıcak olan bölgedeki bileşenden ısı soğurulacak, soğuk olan bölgedekinden ısı açığa çıkacaktır [1]. Peltier katsayısı, bir Coulombluk yükün bir bileşimden geçerken ortaya çıkarttığı tersinir ısı değişimdir. Isıl değişim bileşenlerin entropi değişimlerinin ve bileşim bölgesi sıcaklığının bir fonksiyonudur. Tepki tersinirdir ve birleşim noktadaki şekil veya boyutlarından bağımsızdır.



Şekil 2.2 Peltier Etkisi

2.1.3. Thomson Etkisi

Denklem (2.1)'e göre, Seebeck elektromotor kuvveti (emk) ile sıcaklık arasındaki bağlantının lineer olması beklenmektedir. Fakat pratikte lineer olmayan bağıntı gözlenmiştir. Thomson (Lord Kelvin) ısılcift devresinde ek bir termoelektrik etkisi meydana geldiğini düşünmüştü. Gerçekte ise, Thomson bir iletkende ısı kapasitesinin tersinir ısı değişimlerini gözlemiştir [1]. Tel uçları arasında bir Kelvinlik bir sıcaklık farkının oluşturulması ve telin birim kesitinden birim elektrik yükünün akmasının sağlanması ile ısı kapasitesinde değişimler meydana gelir (Şekil 2.3). Bu etkiye Thomson etkisi denir.



Şekil 2.3 Thomson Etkisi

2.1.4 Termodinamik Etkileşmeler

Termoelektrik etkiler Thomson tarafından birleştirilmiştir. Thomson yaklaşımında, bir ısıçift devresi tersinir bir ısı makinesi olarak ele alınabilir. Böylece ısı ve elektrik enerjileri eşitlenebilir.

A ve B iletkenleri (Şekil 2.1) boyunca akan akım Peltier ve Thomson etkilerine neden olur. Thomson etkisi, iletkenin uçlarında sıcaklık farkıyla iletkenin birim kesintinden elektrik yükü aktığında ısı kapasitesinin değişimidir. Peltier etkisi ise, iletkenlerin birleşim noktalarındaki ısının açığa çıkmasından veya soğurulmasından meydana gelen etkidir.

Böylece ısıçift devresindeki termoelektrik kuvvet

$$\frac{dE_{AB}}{dT} = \frac{dP_{AB}}{dT} + (\sigma_A - \sigma_B) \quad (2.2)$$

olarak ifade edilir [11]. E_{AB} ısıçift devresinde oluşturulan gerilim, dP_{AB} Peltier katsayısı ve σ_A ve σ_B Thomson katsayılarıdır. Yukarıdaki (2.2) bağıntısı, aynı sıcaklık değişiminde meydana gelen, fakat farklı olaylar olan ısı Thomson ve Peltier katsayıları ve elektrik RSK arasındaki iç ilişkiyi vermektedir. Bu bağıntıya göre, ısıçift devresinden akım geçmediği sürece RSK sıfıra eşit olacağından, RSK'nın uygun bir biçimde anlatılabilmesi için Mutlak Seebeck Katsayısını (ASK) tanımlamaya ihtiyaç duyulmaktadır. Thomson, kapalı devredeki termoelemanın Mutlak Seebeck katsayısının tam olarak

$$S = \oint \frac{\sigma}{T} dT \quad (2.3)$$

şeklinde hesaplandığını göstermiştir.

S_A ve S_B ısıçift bileşenlerinin ASK'si olmak üzere A ve B termoelemanlarından meydana gelen ısıçiftin termoelektrik enerjisi, bileşenlerin her birinin toplam termoelektrik enerjisinin cebirsel toplamı olarak verilebilir [2,11].

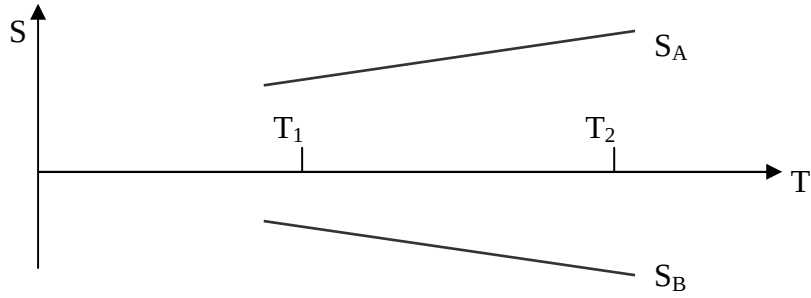
$$\frac{dE_{AB}}{dT} = \int \frac{\sigma_A}{T} dT - \int \frac{\sigma_B}{T} dT = S_A - S_B \quad (2.4)$$

RSK, termoelementlerin Mutlak Seebeck Katsayılarının cebirsel toplamıdır.

Isıçiftinin uygun doğruluğu elde etmek için, oluşturulan termoelemanların ASK'ler birbirleri ile uyumlu olmalıdır. Bundan dolayı, az sayıda ısıçift türlerin bulunmaktadır.

Bir ısıçiftin termoelektrik özellikleri her bir bileşenin ASK'leri incelenerek anlaşılabilir. Termoelektrik özellikler ise iki durumda incelenebilir:

- i) Isıçiftin termoelemanların ASK'leri farklı işaretlere ve Şekil 2.4 'de gösterildiği gibi farklı eğimlere (m_A ve m_B) sahiptirler.



Şekil 2.4 Isılçift Termoeleman ASK'ları

Isılçift termoelemanlarının ASK'ları aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$S_A = C_1 + m_A T, \quad S_B = C_2 + m_B T \quad (2.5)$$

A B ısılciftinin RSK' sı ise

$$\frac{dE_{AB}}{dT} = C_3 + (m_A - m_B)T$$

$$E_{AB} = \int [C_3 + (m_A - m_B)T] dT = E_0 + C_3(T - T_0) + \frac{1}{2}(m_B - m_A)(T^2 - T_0^2) \quad (2.6)$$

biçiminde elde edilir. Emk ile sıcaklık arasındaki ilişki lineer olmamasından dolayı elde edilen fonksiyon karmaşık olmakta ve gerekli doğruluğa sahip olmamaktadır.

ii) En çok istenen AB termoelemanlarının ASK' lerinin sıcaklıkla fonksiyonları birbirine paralel ve eğimleri $m_A = m_B = m$ olduğu durumdur. Bu durumda termoeleman ASK'ları

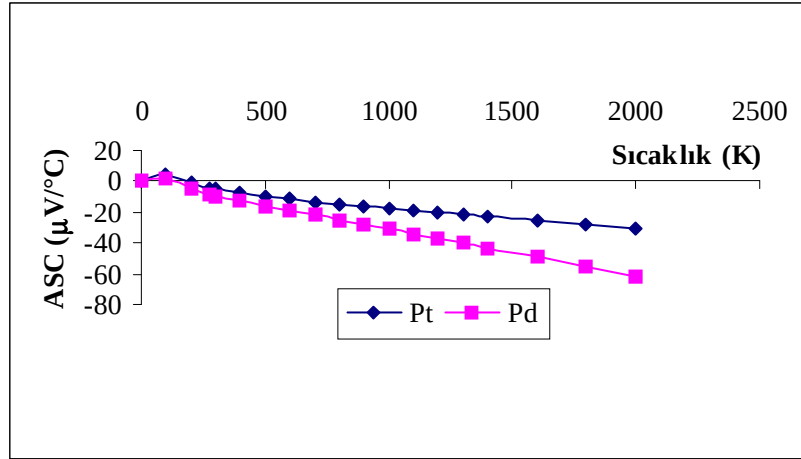
$$S_A = C_1 + mT, \quad S_B = C_2 + mT \quad (2.7)$$

RSK'lar ise,

$$\frac{dE_{AB}}{dT} = C_5 dT$$

$$E_{AB} = \int C_5 dT = C_5(T-T_0) \quad (2.8)$$

ile elde edilir. Bu durumda AB ısılciftinin emk değerleri, sıcaklık farkının lineer bir fonksiyonudur. Bu daha doğru ve ekonomik sıcaklık ölçüm ve kontrol cihazlarının üretimini mümkün kılmaktadır. Sonuncu durum ise saf platin (Pt) ve paladyumun (Pd) mutlak termokuvvetidir. Her ikisinin de termokuvvetinin oda sıcaklığında negatif ve sıcaklığa lineer bağılılığı vardır (Şekil 2.5) [2].



Şekil 2.5 Platin ve Paladyumun ASK'ların Sıcaklık ile Değişimi

Isılciftinin uygun doğruluğu elde etmek için, oluşturulan termoelemanların ASK'ler birbirleri ile uyumlu olmalıdır. Bundan dolayı, az sayıda ısılcift türlerin bulunmaktadır.

2.2 Mikroskopik Yaklaşım

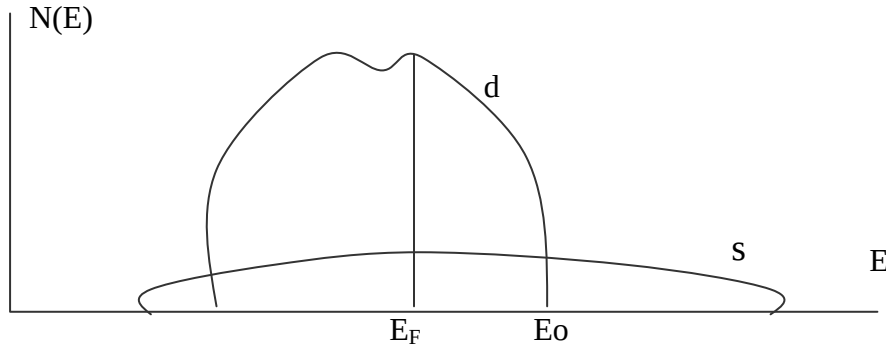
Bölüm 2.1'de konu edilen termoelektrik özelliklerin termodinamik analizi termal etkiler arasındaki karşılıklı ilişkiyi göstermekte, fakat mekanizmayı içermemektedir. Termoelektrik olay kristal örgüsü içerisindeki elektronların karmaşıklığını yansıtır ve metallerin elektronik yapısıyla doğrudan ilgilidir. Gerçekte

termoelektrik olay, taşıyıcı akımların ısı difüzyonundan kaynaklanmaktadır. Termoelektrik özellikler katıların diğer fiziksel özellikleriyle yakından ilişkilidir. Bu nedenle katılarda ısı kapasitesinin incelenmesinde yarar vardır.

2.2.1 Isı Kapasitesinin Önemi

Thomson, akım termoelemanından geçerken ısı enerjisinin soğurulduğunu veya açığa çıktığını göstermiştir. Bununla birlikte, klasik yaklaşımda bütün elektronların iletme sürecine katılmaları olan varsayım, yanlış anlamalara, ısılemlerinin ısı kapasitesinin ve enerjisinin yanlış hesaplanmasına yol açmıştır. Bunun sonucunda klasik yaklaşım termoelektrik etkilerin açıklanmasında uygun değildir. Modern fiziğin gelişmesi ve elektronların enerji kuantizasyon kavramı ile termoelektrik etkilerin açıklanması mümkün olmuştur. Modern katı hal teorilerine göre (Fermi-Dirac ve Sommerfeld teorilerin kombinasyonu olan Fermi-Sommerfeld teorisi), sadece dış iletim bandındaki elektronlar iletme sürecinde yer almaktadır. Bu bantların elektronlar tarafından işgali ve fiziksel süreçlerine girme olasılığı, Fermi-Dirac fonksiyonu yardımı ile belirlenebilir. Bu olasılık fonksiyonu, metallerin ısı kapasitesi hesaplamalarında kullanılmıştır. Platin ve paladyum gibi geçiş (transition) metallerin özellikleri Fermi-Sommerfeld modeli kullanılarak anlatılabilir [2].

Geçiş metalleri, birbirleri ile örtüşen kısmen dolu s seviyesi ile dolmamış iç d seviyesine sahiptir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Geçiş Metallerin Dış Bandın Yoğunluk Durumları

Geçiş metalleri, D bandındaki işgal edilmemiş elektronik durumlar, fiziksel süreçlerde rol alan pozitif yük boşluklarının varlığına eşdeğerdir. Fermi seviyesine E_F kadar olan durumlar işgal edilmiş olarak ve E_F nin üzerindeki ise boş olarak işlem görür. D'nin en üst enerji seviyesi E_0 'dır. $N(E)$ eksenini öncelikle E_0 'a geçirir ve E_0 ve E_F arasındaki parabolik kısımlarda boşluk durumlarının yoğunluğu göz önüne alınır. Böylece boşluk durumlarının yoğunluğu normal metallerin ısı kapasitesi olarak düzenlenir. Isı kapasitesi bir maddenin 1 molünün sıcaklığını 1 Kelvin yükseltmek için gerekli olan ısı miktarıdır.

$$C_{v,h} = A' \frac{\pi^2}{6} \frac{Nk_B^2 T}{(E_0 - E_F)} = A' \gamma' T \quad (2.9)$$

Burada E_0 d bandının üst enerji seviyesidir. Gama katsayısı Fermi yüzeyi yakınındaki iletim bandı elektronlarının durum yoğunluğuyla orantılıdır ve bu katsayı metallerin elektronik yapısının karakteristiğini ifade etmektedir [2,11].

Platin ve paladyum için gama katsayısı $\gamma'_{Pt}=6.8 \times 10^{-3} \text{ J/mol K}^2$ ve $\gamma'_{Pd}=9.42 \times 10^{-3} \text{ J/mol K}^2$ dir. Pt ve Pd için gamanın büyük değerlere sahip olması kaydadeğer etkili kütle taşıyıcı gruplarından kaynaklanmaktadır.

Çok düşük sıcaklık değerleri için $T \ll \theta_D$ (for Pt $\theta_D=235\text{K}$ and for Pd $\theta_D=267\text{K}$)

$$C_v = A' \gamma' T + BT^3 \quad (2.10)$$

A katsayısı denklemlerde yaklaştırmayı sağladığı için metaller arası elektron özelliklerini belirlemektedir.

$$\frac{dE_{AB}}{dT} = S \cong C_{v,h} = A' \frac{\pi^2}{6} \frac{k_B^2 T}{e(E_0 - E_F)} = \frac{C_{v(carrier)}}{e_{(carrier)}} \quad (\mu\text{V}/^\circ\text{C}) \quad (2.11)$$

Bu eşitlik tek bir d seviyesinin ısı kapasitesinin yükü tarafından bölündüğünü gösterir [2]. Bu durum magnetik özellikleri içermeyen durumdur.

Özet olarak:

Diğer fiziksel özellikler ile ASK ilişkisinin bilinmesi, metallerin bilinen ASK'leri için ısı kapasiteleri bilinmesine yardımcı olur.

Termoelektrik özellikler Fermi enerjisi ile ilişkilidir. Asal (noble) metaller için bu enerjinin geçiş elementlerine göre iki defa daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda geçiş elementlerinin asal elementlerden daha büyük termokuvvete sahip olduğu söylenebilir. Yukarıda bahsedilen özelliklerden dolayı, diğer termoelement eğrilerinin emk-sıcaklık bağımlılığını elde etmek için birbirleri ile uyumlu olmaları gerekmektedir.

Bu iki özellik, lineer emk-sıcaklık bağımlılığı ve termoelemanların büyük termogüç değerleri için ısı çift yapımında kullanılan geçiş elementlerini soy elementlerden çok daha uygun kılar.

2.3. Kristal Örgüdeki Kusurları

İdeal (kusursuz) kristalde atomlar düzgün ve periyodik bir şekilde dizilir. Fakat gerçek kristal yapısında bazı kusurlar vardır. Bu kusurlar boyutlara göre sınıflandırılabilir:

1. Noktasal veya atomik kusurlar (vacancies)
2. Çizgi Kusurları (Line imperfections, dislokasyonlar)
3. Yüzey kusurları (tane sınırları-grain boundaries, twin boundaries, boundaries between solid phases and free surfaces).

Çizgi ve yüzey kusurların özelliği, ısı dengede olan malzemenin ergime noktası sıcaklığı altında bulunmamasıdır. Çizgi ve yüzey kusurlu yapılar, hızlı büyüme, mekanik deformasyon veya ısı geçmişinden kaynaklanan kararlı olmayan (metastable) yapılardır.

Noktasal kusurların özelliği, belirli sıcaklıkta ısı dengede bulunmasıdır. Noktasal kusurlar yer değiştirmiş veya kayıp atom gruplarından oluşmaktadır.

Örneğin, noktasal kusur, kusursuz kristal örgüsünde bulunması gereken ama bulunmayan atomdur. Kusursuz kristal örgüde normalde bulunmaması gereken atoma, çatlak (interstitial) atomu denir. Interstitial atom, kristalin öz atomları veya yabancı atomları olabilir. Frenkel kusuru, normal örgüde bulunan atomu yerinden kaldırarak noktasal kusuru oluşturmakta ve bu atomu çatlak (interstitial) atomun yerine koyarak meydana gelmektedir.

2.3.1. Tavlama

Ergime noktasının altındaki sıcaklıklarda plastik deformasyona uğramış kristal bir malzeme varsayalım. Bunun sonucunda malzemenin yapısında fiziksel kusurların var olduğunu söyleyebiliriz. Soğuk işlem sonucunda (cold-worked) deforme olan örgü yapısının, önceki gerilmemiş haline dönüştürmek için ısı kullanımına ihtiyaç duymaktadır. Bu işleme tavlama denir.

Plastik kalıcı deformasyona uğrayan metal iç gerilme halindedir ve onun serbest enerjisi gerilme öncesi durumuna göre daha yüksektir. Bu durum termodinamik kararsız denge durumudur. Malzeme daha düşük iç serbest enerjiye olan durumuna dönmek eğilimindedir. Fakat genel olarak bu sadece yüksek sıcaklıkta, difüzyon ve diğer ısı olarak başlatan işlemler sonucunda mümkündür. Genelde deformasyona uğrayan metalin yüksek sıcaklıkta belirli bir süre zarfında tutulması, metalin sertliğinin azaltılması, yapısındaki iç gerilmelerin kaldırılması ve kusurlu olan kristal örgüsünün iyileşmesi ile sonuçlanmaktadır [3].

Tavlama süresince atomlar arasında meydana gelen etkileşimler kristal örgüsünün iyileşmesini mümkün kılmaktadır. Sıcaklığın artması üzerine, malzeme içindeki örgü kusurlarının yeniden düzenlenmesi söz konusudur. Bu süreçte kristal örgüsü serbest enerjisini azaltır. Genel olarak saf bir metalin denge durumuna ulaşabileceği beş ana yapısal süreç vardır:

1. Kristalin noktasal kusurların (point defects) tepkimesi, bir araya toplanması ve bu kusurların yok edilmesi

2. Aksi yöndeki dislokasyonların yok edilmesi ve dislokasyon döngülerin (loop) küçültülmesi
3. Daha iyi enerjik yapı oluşturmak için dislokasyonların yeniden düzenlenmesi
4. Kristalin noktasal kusurlarının ve dislokasyonlarının metal içinde hareket eden parçacıkların sınırları (grain boundary) tarafından soğurulması
5. Toplam boundary alanının azalması

Yukarıda belirtilen süreçlerden 1. ve 2. sürece yeniden oluşum (recovery), 4.ve 5.sürece yeniden kristalleşme (recrystallisation) adı verilir. Diğer ifadeyle yeniden kristalleşme büyük açılarının oluşumu ve yer değiştirmesi olarak bilinir. 3 no'lu süreç ise yeniden kristalleşmenin bir aşaması olarak değerlendirilir.

Tavlama süreci üç aşamaya ayrılır.

1. Yeniden oluşum (recovery)
2. Yeniden kristalleşme (recrystallisation)
3. Tane büyümesi (grain growth)

2.3.2. Yeniden Oluşum (recovery)

Recovery öncelikle düşük sıcaklık etkisidir ve malzemenin iç gerilmelerinin boşalması ilkesine dayanmaktadır. Çok kristalli bir malzemenin bozulmasına ve şekil değiştirmesine sebep olan bir yük, serbest bırakılırsa bile tüm elastik bozulmalar ortadan kalkmamaktadır. Bunun nedeni yük serbest bırakıldığında, kristallerin bazılarının geri dönmesine izin vermeyen farklı yönelmelerin olmasıdır.

Sıcaklık artışıyla birlikte atomların esnek bir şekilde geri dönüşümü ile iç gerilimin gerçekleşir. Bazı durumlarda ise az miktarda plastik akışı olur. Bu olay sertlik ve dayanıklılıkta hafif bir artış sağlar. Yeniden oluşumda iç aralıkta yapılan düşük sıcaklık iyileştirmesi ve gerilimin yok edilmesi (stress-relief) tavlama olarak bilinir [3,4].

2.3.3. Tekrar Kristalleşme (Recrystallisation)

Recovery aralıktaki daha yüksek sıcaklığa varıldığında, malzemenin mikroyapısında yeni kristaller oluşur. Bu yeni kristaller orijinal, deformasyona uğramayan tanelerle aynı bileşime ve örgüsel yapıya sahiptir. Aynı zamanda bu kristaller uzamayan ve yaklaşık uniform tane büyüklüğüne sahiptir. Yeni tanelerin oluşuma katılan atom gruplarına çekirdek adı verilir.

Recrystallisation gerilimsiz (strain-free) tanelerin çekirdeklenmesi ve bütün soğuk işlenmiş malzemeyi soğuracak şekilde olan büyümenin kombinasyonu ile olur.

2.3.4. Tane Büyümesi (Grain growth)

Büyük taneler küçük tanelere göre daha düşük serbest enerjiye sahiptirler. Bu durum, tane sınırlarının (grain boundary) küçülmesi ile ilgilidir. Bu yüzden, ideal koşullar altında tek (single) kristal en düşük enerjiye sahiptir. Bu tane büyüme için etki gücü (driving force) olmaktadır. Bunun sebebi etki gücüne karşı gelen örgünün sağlamlığıdır (rigidity). Sıcaklık arttıkça, örgünün sağlamlığı azalır ve tane büyümesinin oranı yükselir. Verilen sıcaklıkta bu iki etkinin denge durumunda olmaları için tane, belirli maksimum büyüklüğü ulaşabilir. Bu nedenle teorik olarak örneklerin uzun süre tane büyüme aralığında tutulmasıyla çok büyük taneler elde edilebilmektedir [4].

Bazı durumlarda tavlama esnasında iç gerilme olan örgü sınırların (crystal boundary) hareketi gözlenmiştir. Bunun sonucunda metal kusurlarından kısmen arınılabılır. Bu süreç yeniden kristalleşme olarak sayılır. Yeniden kristalleşme esnasında bazı çekirdeklerin oluşturduğu matriksin büyümesi sonucunda gerilme olmayan (stress-free) kristaller oluşmaktadır. Böylece, çekirdeklenmenin ardından büyüme söz konusu olur. Yeniden kristalleşme sürecinin düzgünlüğü, malzemede bulunan safsızlıkların şiddetine bağlıdır.

Bu tavlama etkileri meydana getirebilen birçok atomik mekanizmalar vardır. Bunlardan en önemlisi difüzyondur, özellikle boşluk (vacancy) hareket ile meydana

gelen self-difusyon. Isıl dengede olan malzemede yeterli sayıda olan vacancy'ların hareketler ile yer değiştirme (migration) birlikte dislokasyonlar hareketi meydana gelmektedir. Bunun sonucunda soğuk işleme esnasında malzemede oluşan dislokasyonların çoğu kısmen yok edilmektedir. Geri kalan dislokasyonlar gerilme olmayan ve enerjisi daha uygun olan sıralara yeniden dizilir. Bu şekilde oluşturulan yapıya poligonize olmuş yapı ve bu sürece poligonizasyon denir [3,4]. Yeniden oluşumda meydana gelen iç gerilmelerin giderilmesi ile poligonizasyon eşlik etmekte ve yeniden oluşumun büyük kısmı poligonizasyon sürecinden kaynaklanmaktadır.

2.4. Optik Mikroskop

Optik mikroskobu, yeni geliştirilmiş güçlü elektron mikroskoplara rağmen halen mikroyapıdaki incelemelerde kullanılan önemli cihazdır. Geliştirilmiş çeşitli yöntemler kullanılarak malzemenin mikroyapısının incelemesi yapılabilir. İncelemeye en küçük büyütme ile başlanmalıdır. Eğer bu büyütme, malzemenin mikroyapısındaki özellikleri ile ilgili yeterli bilgileri sağlamıyorsa, büyütmeyi artırarak incelemeye devam edilmelidir. Optik mikroskobu kullanılarak incelenen malzemenin mikroyapısı üzerine malzemenin tanımı (identification) yapılabilir. Bilinmeyen veya sorunlu yapısının tanımını kendi doğal rengi, polarize ışığa ve seçici asitlere (etchant) olan yanıtı yardımı ile tanımlanabilir. Eğer hala bir şüphe var ise veya yapı gözlemlenemiyor ise daha karmaşık teknikler uygulanmalıdır. Örneğin mikroyapısını gözlemek için örneklerin uygun bir şekilde hazırlanması gerekmektedir. Bunun için dağılma (etching) ve parlatma (polishing) yöntemleri uygulanmaktadır. (Deneyisel kısmında daha detaylı anlatılmıştır.)

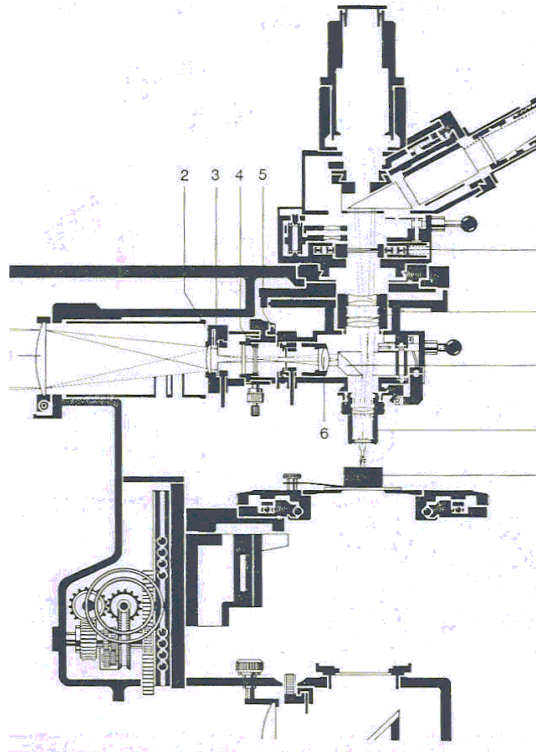
Tane büyüklüğü belirmesinde birçok yöntemler vardır. Bu çalışmada seçilen yöntemde kullanılan genel nicel uzunluk parametresi örgüdeki herhangi tanesinin tek ve şüphesiz bir değer belirlemesini sağlamaktadır. Bu uzunluk parametresi olan ortalama kesişme uzunluğu L_3 , parlatan düzleminde ölçülen kesişmelerden (L_2) elde edilir. Birçok rasgele seçilen düzlemlerde yapılan hesaplamalar sonucu ortalama L_2 değeri gerçek üç boyutlu parametre L_3 olur [15].

Ortalama kesişme uzunluğu

$$L_3 = \frac{L_T}{P * M}$$

şeklinde tanımlar.

L_T toplam test çizgi uzunluğu, M büyütme ve P tane sınırlarının kesişme sayısıdır.



Şekil 2.7 Ölçümlerde Kullanılan Mikroskobun Şeması [15]

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Giriş

Bilimsel çalışmalarda ve endüstride geniş kullanım alanı olan standart bir kaç çeşit ısılcıft vardır. Isılcıftların kullanım alanlarının genişliği, kullanım kolaylığı ve dayanıklılığına bağlıdır. Buna rağmen ısılcıftların kullanımını kısıtlayan bazı unsurlar mevcuttur. Çok kararlı, çok hassas ölçme değerlerine sahip değildirler ve zamanla kayma gösterirler. Isılcıftların bileşim yapısındaki değişikliklerin sebebi, termoelementlerin alaşımlı yapıya sahip olması, sıcaklığa maruz kalması, atmosfer ve çalışma şartlarının iyi olmamasından kaynaklanmaktadır.

Kararlılığı artırmak için ve sapma miktarını düşürmek için yeni ısılcıft çeşitleri geliştirilmektedir. Bu yeni ısılcıft çeşitleri, yüksek doğruluğa, kararlılığa ve düşük sapma değerlerine sahiptirler. Bu iyileşmenin sebebi ısılcıftı oluşturan metal tellerin yapısından kaynaklanmaktadır. Bu ısılcıftlarda yüksek saflıkta soy metal teller kullanılmaktadır (altın, platin ve paladyum). Yapılan çalışmalar sonucunda geliştirilen altın-platin ısılcıftlar 600°C - 1000 °C sıcaklık aralığında yüksek doğruluk elde edebilmek için, en uygun ısılcıfttır.

Platin – Paladyum ısılcıftlar daha geniş çalışma aralığına sahiptirler ve 800°C ile 1500°C yüksek sıcaklık aralığında referans cihazlar olarak tavsiye edilmektedir. 800°C’ nin altında paladyum termoelementler oksidasyona maruz kaldığından elektromotor kuvvet değerlerinin kararsız olmasına neden olur.[9]

İstenilen özellikleri elde edebilmek için ısılcıftların hazırlanış yöntemlerinin dikkate alınması önemlidir. Isılcıftların yapımında kullanılan malzemelerin uygun seçimi, uzun ve kısa dönem kararlılığı ile birlikte etkiler.

Isılcıftların yapımında dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıdaki gibidir.

- Sıcaklık ölçme ucundaki tellerin teması iyi olmalıdır.

- İstenmeyen elektromotor kuvvet değerleri önlemek amacıyla teller birbirlerinden izole edilmelidir.
- Çeşitli yıpratıcı ortam şartlarında çalışabilmeleri için ısı çiftlerinin koruyucu kılıf içine konmalıdır.

3.2. Pt/Pd Isı Çiftlerinin Yapımı

Isı çiftlerinin yapımında aşağıdaki yol izlenmiştir.

- Isı çifti tellerinin uygun ısı işlemle hazırlanması
- Isı çifti yapımında kullanılan tellerin izolasyonu
- Isı çiftinin sıcaklık ölçme ucunun oluşturulması
- Isı çiftinin koruma tüpünün içerisine yerleştirilmesi

3.2.1. Isı Çifti Telleri

Gerekli kararlılığı ve istenilen elektromotor kuvvet değerini elde etmek için ısı çifti telleri yüksek saflıkta olmalıdır. Ticari olarak bulunabilecek en yüksek saflık değeri Platin için 99,999 % ve paladyum için 99,97 % dir. Her iki metalden yapılmış tellerin çapı 0,5 mm ve boyu 140 cm uzunluktadır.

3.2.2. Isı İşlem (Tavlama)

Teller uygun ısı işleme maruz bırakıldıktan sonra, teller içindeki yapısal bozukluklar ve kusurlar giderilir. İlk olarak ısı çifti tel etil alkol ile temizlenir ve tavlama düzeneğinin içerisine konur. Tavlama düzeneğinde birbirlerinden uzaklığı 30 cm olan iki bakır elektrot bulunmaktadır ve tellerin uç kısımları bu elektrotların iç kısımlarına yerleştirilmektedir. Alternatif (AC) elektrik akımı havada asılı olarak duran teller üzerinden sabit sıcaklık verecek şekilde geçirilir (Şekil 3.1).

Isılçifti oluşturan her iki telden akım geçirilerek havada 1300°C’de ve 8 saat süre ile tavlınmıştır. Bu şekilde beş adet ısılcift tellerin tavlaması yapıldı. İki adet ısılcift tellerin tavlaması ise 1100°C’de 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

Tellerin sıcaklığı pirometre ile 40 cm uzaklıktan kontrol edilmiştir.

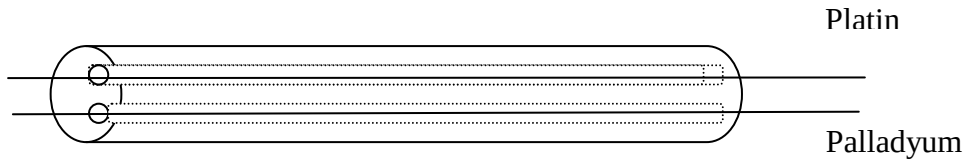


Şekil 3.1 Tavlama Dolabı

3.2.3. İzolasyon

Tavlama işlemi bittikten sonra, teller iki delikli izolasyon alumina tüpten geçirilerek, tellerin birbirleri ile temasa etmesi engellenmiştir (Şekil 3.2). Alumina tüpün içerisinde olan deliklerin çapları 1,5 cm ve uzunluğu 60 cm’dir.

Alumina tüpler kullanılmadan önce 24 saat süre ile fırında 1100°C’de tavlınmıştır.

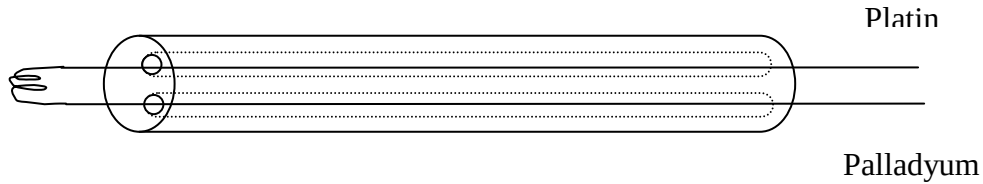


Şekil 3.2 Isılçift Tellerin İzolasyonu

3.2.4. Sıcaklık Ölçme Ucu Yapımı

Sıcaklık ölçme ucunun yapımında küçük platin tel kullanılmıştır. 0,3 mm çapı olan platin telin bobin haline sarılmıştır ve onun bir ucu platin tel ve diğer ucu paladyum teli ile kaynak yapılmıştır (Şekil 3.3.).

Böylece platin ve paladyum tellerin farklı genişleme katsayılarından dolayı sıcaklık ucunda meydana gelebilecek kopmaları önlenerek, daha iyi bir elektrik bağlantısı sağlanmıştır.



Şekil 3.3. Isılçiftin Ölçme Ucu

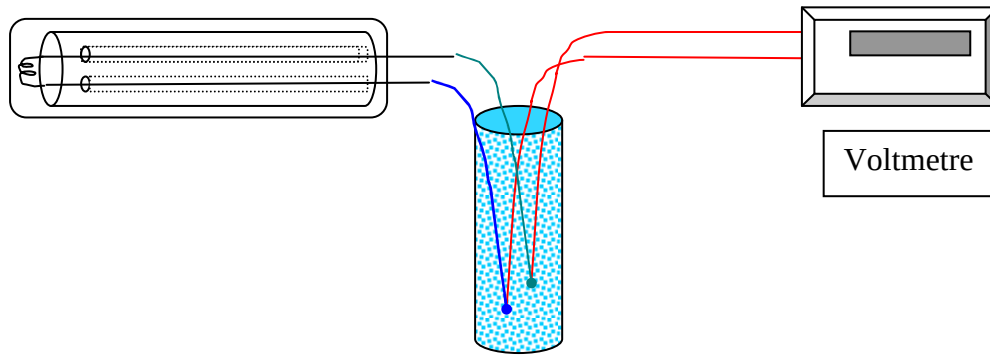
3.2.5. Isılçiftin Koruma Tüpünün İçerisine Yerleştirilmesi

Isılçift alumina seramik koruma tüpün içerisine yerleştirilmiştir. Bu şekilde tellerin kirlenmesi önlenerek ısı çiftinin dayanıklılığı sağlanmıştır. Koruma tüpün çapı 0,9 mm ve uzunluk. 60 cm'dir Kullanılmadan önce alumina tüpü 24 saat süre ile 1000°C'de tavlamaştır.

3.2.6. Soğuk Ucu (Buz Nokta) Yapımı

Isılçiftler iki ucu arasında sıcaklık farkı ölçen sensörlerdir. Sıcaklık ölçme ucu sıcaklık ölçmek istediğimiz ortama daldırarak ölçüm alınır. Soğuk ölçme ucu her zaman sıcaklığı tekrarlanabilir ve sabit olan bir ortama daldırmak gerek. Bunun için buz nokta kullanılır: Buz nokta sıcaklığı 0°C 'dir: geliştirilen bütün referans tablolarında verilen elektromotor kuvvet değerleri buz noktasına göre verilmiştir. Buz nokta, bir kapta buz ile su kakıştırılarak yapılır.

Isılçift platin ve paladyum tellerin bakır teller ile bağlantıları yapıp bir cam tüp içerisine yerleştirilir. Cam tüpün uzunluğu 30 cm ve çapı yaklaşık 1 cm'dir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Isılçift devresi

3.2.7. Fırın Tavlaması

Bu şekilde oluşturulan ısılcift 1100°C de fırında 24 saat süre ile tavlanmıştır. Böylece, ısılciftin yapımı esnasında meydana gelen gerilme etkileri en aza indirilmiştir.

3.3. Isıl İşlem ve Örnek Alınması

Isıl işleme başlamadan önce platin ve paladyum teller saf etil alkol ile temizlenir. Bu şekilde temizlenmiş teller, ısıl işlem düzeneğine yerleştirildi ve akım

geçirerek 8 saat süre ile 1300°C sıcaklıkta tavlamıştır. 2 saatlik tavlama işlemleri sonucunda, tellerden örnek alınmıştır. Alınan bu örneklerin tavlama sıcaklığı ve tavlama süresine bağlı olarak tel içerisinde meydana gelen değişiklikler mikroskop altında gözlenmiştir. Platin ve paladyum tel örnekleri alındıktan sonra işaretlenmiştir ve TÜBİTAK Kristalografi bölümünde mikroskop altında incelenmek üzere bir dizi işlem sonunda hazırlanmıştır. Mikroskop altında inceleme yapmak için teller aşağıda belirtildiği şekilde hazırlanmıştır.

Adım 1 0,5 mm çapındaki teller epoxy toz malzemeden yapılmış kalıp içerisine konularak 150°C'deki fırına yerleştirilerek, tozun katı hale geçmesi sağlanır. Böylece 2 cm çap ve 1 cm kalınlığa sahip küçük bir disk oluşturuldu. Böylece örneklerin mikroskop altında incelenmesinde kolaylık sağlamaktadır.

Adım 2 Bu örneklerin yüzeyi çok çok ince zımpara kağıdı ile düzeltir. Birkaç defa uygulanan bu işlemden sonra yüzey daha düzgün olur ve bozulmuş olan metal tabakası daha incelmış olur.

Adım 3 Parlatıcı malzeme ve su ile ıslatılmış bez kaplı döner daire yardımıyla örnekler parlatılır. Parlatma işlemi sonucunda daha önceki işlem sonrası kalan tabaka incelir.

Adım 4 Kristal örgü sınırlarını ortaya çıkarmak için asitle temizleme işlemi yapılır, çünkü bu sınırlar mikroskop altında incelemek için çok dardır.

Metalin yüzeyi, zayıf asit veya baz çözelti içerisine daldırılarak parlatılır. Bu aşamadan sonra, kristal örgü sınırları ile asitle temizlenmiş yüzeyin kesişim noktaları sıg uçurum ağı ile işaretlenmiştir.

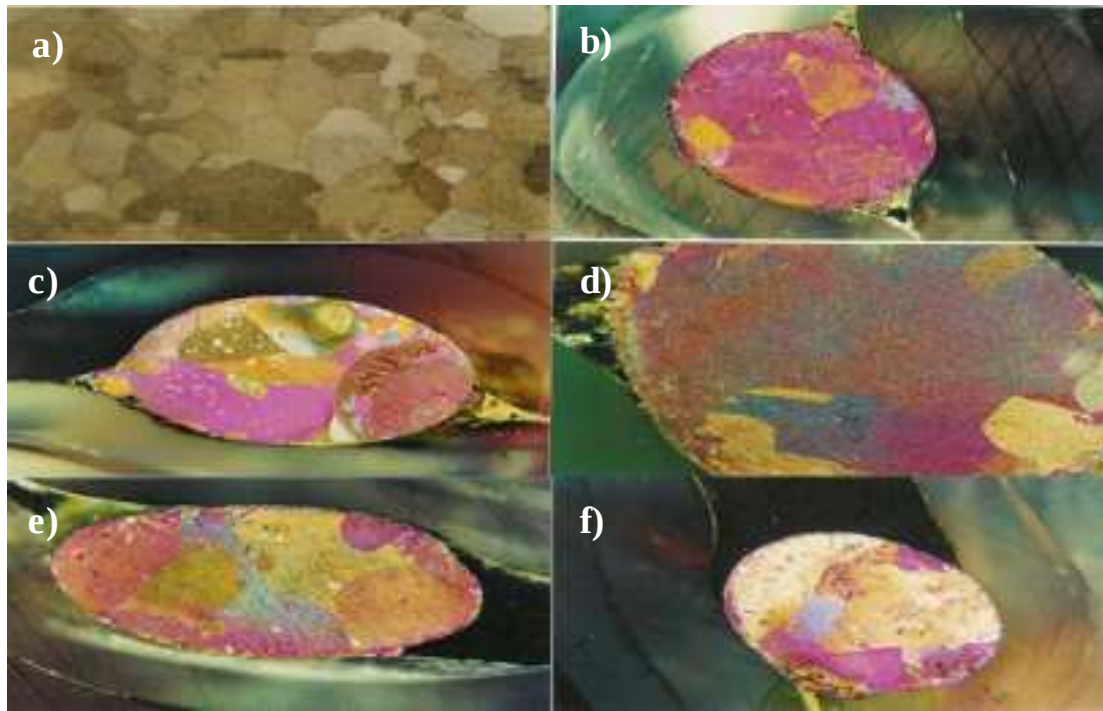
Asitle temizlenmiş yüzeyler neredeyse dikey yüzeylerdir ve mikroskopun objektif merceğinin üzerine ışığı yansıtmaz. Bunların arasında kalan düzgün yatay kristal yüzeyleri kendilerini belli edecek şekilde yansıma yaparlar. Bu şekilde kristal sınırları gözlemlenebilir.

Asitle temizlenmiş metal örneğin orijinal bozulmayan mikroyapıyı ortaya çıkarabilmek için, daha önceki işlemlerin sonucunda bozulmuş yüzey tabakası çıkarılmalıdır.

3.3.1. Mikroskop İle Alınan Ölçümler

Örnekler, yukarda anlatılan şekilde hazırlandıktan sonra, ısılişlemin etkisini incelemek üzere Zeis Axiotech markalı optik mikroskobu kullanılmıştır (Bkz Teorik kısım, Şekil 2.7)[15].

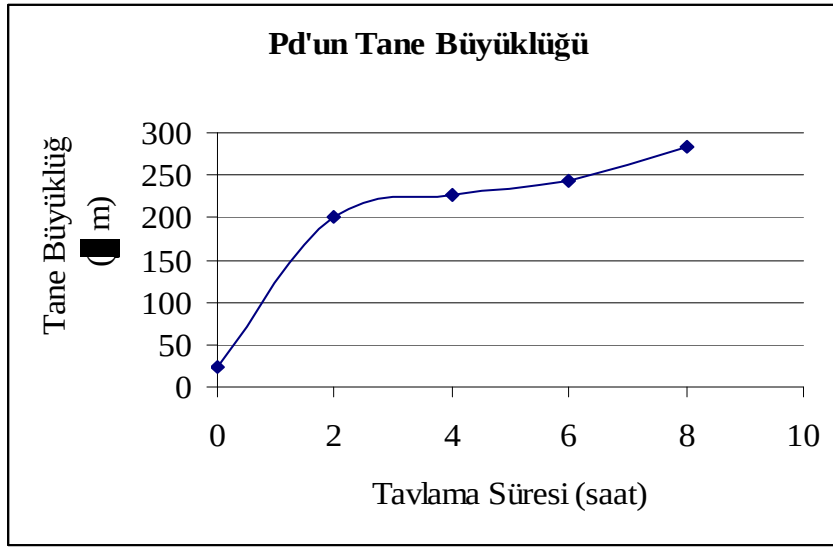
2 saatlik tavlama işlemleri sonucunda, tellerden örnek alınmıştır. Alınan bu örneklerin tavlama sıcaklığı ve tavlama süresine bağlı olarak tel içerisinde meydana gelen değişiklikler mikroskop altında gözlenmiştir. Zaman ile ısılişlem sıcaklığı platin ve paladyum termoelemanların içindeki yapısını nasıl etkilediğini gözlenmiştir. Gözlenen tane büyümesi aşağıdaki gibidir (Şekil 3.5,3.6,3.7,3.8) (Çizelge3.1,3.2).



Şekil 3.5. Pd Termoelemanlar İçin Elde Edilen Tane Büyümesi; a) Tavlamanmış telin yapısı (büyütme oranı 415); b) 2 saat tavladıktan sonraki tane büyüklüğü (büyütme oranı 88); c) 4 saat tavladıktan sonraki tane büyüklüğü (büyütme oranı 88); d) 6 saat tavladıktan sonraki tane büyüklüğü (büyütme oranı 88); e) 8 saat tavladıktan sonraki tane büyüklüğü (büyütme oranı 88); f) 10 saat tavladıktan sonraki tane büyüklüğü (büyütme oranı 44)

Tavlama Süresi (saat)	Tane Büyüklüğü (μm)
0	24.5
2	200.5
4	227.3
6	243.5
8	284.1

Çizelge 3.1. Pd Termoeleman İçin Elde Edilen Tane Büyümesi



Şekil 3.6. Pd Tel İçin Elde Edilen Tane Büyümesi