

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**KARBON DİOKSİT ÜÇLÜ NOKTA VE BUHAR BASINÇ
TERMOMETRESİ YAPIMI VE KARAKTERİZASYONU**

Aliye KARTAL DOĞAN

KOCAELİ 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KARBON DİOKSİT ÜÇLÜ NOKTA VE BUHAR BASINÇ
TERMOMETRESİ YAPIMI VE KARAKTERİZASYONU

Aliye KARTAL DOĞAN

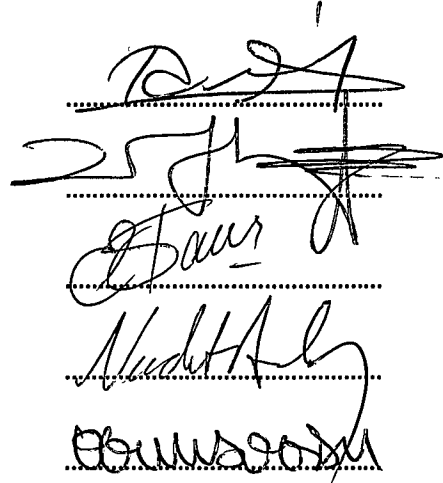
Prof.Dr. Arif DEMİR
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Ufuk YILDIZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Elif KAÇAR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Necdet ASLAN
Jüri Üyesi, Yeditepe Üniv.

Doç.Dr. Özcan GÜNDOĞDU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.


.....
.....
.....
.....
.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 15.06.2012

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Ülkemizde sıcaklık ölçeği, argon üçlü noktası (83,8058 K) ile bakır donma noktası (1357,77 K) aralığında oluşturulmaktadır. Yüksek doğrulukta, düşük belirsizliğe sahip karbon dioksit üçlü noktası sıcaklığının elde edilmesi, gaz içindeki safsızlığın sıcaklığa olan etkisinin incelenmesi ve ayrıca saf CO₂ gazın termo-fiziksel özellikleri incelenmesinin yanı sıra CO₂ buhar basınç termometresinin geliştirilmesini hedefleyen çalışma ile ülkemizde ilk defa CO₂ referans sıcaklık noktası ve buhar basınç termometresinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Karbon dioksit üçlü nokta ve buhar basınç termometre yapımı ve karakterizasyonu konusunda bana bütün olanaklarını sunan kurumun TÜBİTAK UME'ye ve beni destekleyen çalışma arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışması esnasında, yardımlarından ve anlayışından dolayı danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Arif DEMİR'e ve Tez İzleme Üyeleri Sayın Prof. Dr. Ufuk YILDIZ ve Sayın Doç. Dr. Elif KAÇAR'a sonsuz teşekkür sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca ömrüm boyunca beni destekleyen ve bugünlere getiren Babam Hasan KARTAL, Annem Sultan KARTAL'a ve kardeşlerime sonsuz minnet duygularımı sunarım. Tabii ki çalışmam boyunca bana her zaman destek olan Sevgili Eşim Oğuz DOĞAN ve hayat kaynağım Sevgili Oğullarım Can ve Cem'e sonsuz teşekkür ederim.

Haziran-2012

Aliye KARTAL DOĞAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR	vii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
GİRİŞ.....	1
1. SICAKLIK ÖLÇÜMLERİ VE TARİHÇESİ	4
1.1. Sıcaklık Ölçümlerinin Tarihçesi ve Sıcaklık Ölçekleri.....	4
1.2. Sıcaklığın Tanımı	7
1.3. Termodinamik Sıcaklık Ölçeği	8
1.4. ITS-90 Sıcaklık Ölçeği.....	11
1.4.1. ³ He ve ⁴ He gaz-basınç ilişkileri	12
1.4.2. Gaz termometresi	13
1.4.3. Dengedeki hidrojenin üçlü noktası (13,8033 K) gümüşün donma noktası (1234,93 K) : Platin direnç termometresi	14
1.4.4. Gümüşün donma noktası (1234,93 K)'nın üzerindeki sıcaklık ölçümleri: Planck Radyasyon Kanunu	17
1.5. Sıcaklık Ölçümlerinde Karbon Dioksitin Yeri.....	17
2. TERMODİNAMİK HALLER VE FAZ GEÇİŞLERİ	21
2.1. Gibbs Faz Kuralı.....	22
2.2. Fazlararası Denge Koşulları ve Termodinamik Denge.....	22
2.3. Faz Dönüşüm Kinetiği	24
2.3.1. Aşırı soğuma ve çekirdeklenme	27
2.3.2. Çekirdeğin büyümesi	31
2.4. Katı-Sıvı Faz Geçişinin Oluşturulması	32
2.5. Safsızlığın Etkisi	35
2.6. Safsızlık İçeriğini Tahmin Etme Yöntemleri.....	40
2.6.1. Bireysel tahminlerin toplamı yöntemi	41
2.6.2. Genel maksimum tahmin yöntemi.....	42
2.6.3. Donma eğrisi analizine dayalı yöntemi.....	43
2.6.4. 1/F gerçekleştirme yöntemi.....	44
3. BUHAR BASINÇ TERMOMETRESİ	45
3.1. Mevcut Safsızlıkların Etkisi.....	47
3.2. Karbon Dioksit Buhar Basınç Ölçümleri.....	51
4. SABİT NOKTA HÜCRE TASARIMI, YAPIMI VE ÖLÇÜM SİSTEMİ	54
4.1. Hücrelerin Tasarımı	55
4.2. Buhar Basınç Termometre Tasarımı.....	58
4.3. CO ₂ Üçlü Nokta Hücrelerinin Yapımı	60
4.3.1. Temizleme işlemi.....	60
4.3.2. Tavlama işlemi.....	60
4.3.3. Kaynak işlemi	60
4.4. Saflığı Yüksek Gazla Hücrelerin Dolum İşlemi.....	61
4.5. CO ₂ Hücre Karakterizasyonunda Kullanılan Ölçüm Cihazlar	63
4.5.1. Standart platin direnç termometre.....	64
4.5.2. Elektriksel ölçüm cihazı	65
4.5.2.1. Direnç köprüsü	65

4.5.2.2. Standart direnç	67
4.5.2.3. Standart direnç muhafaza yağ banyosu.....	68
4.5.2.4. Kablolar	68
4.5.3. Gaz - vakum sistemi ve sistemin iyileştirilmesi.....	69
4.5.4. Basınç ölçerler.....	71
4.5.5. Sıcaklık kaynakları.....	72
4.6. CO ₂ Üçlü Noktasının Oluşturulması Prosedürü	72
5. CO ₂ ÜÇLÜ NOKTA KARAKTERİZASYONU VE BUHAR BASINÇ TERMOMETRE ÖLÇÜM SONUÇLARI	74
5.1. İlk Oluşturulan Ölçüm Düzeneği ile Elde Edilen Sonuçlar	74
5.2. Optimum Sabit Nokta Hücresinin Seçilmesi.....	77
5.3. CO ₂ Hücresinin Metrolojik Karakterizasyonu	81
5.3.1. Üçlü nokta platosu	82
5.3.2. Daldırma derinliği testi	86
5.3.3. Sıcaklık-basınç ilişkisi	87
5.4. Safsızlığın CO ₂ Üçlü Noktası Sıcaklığına Etkisi	88
5.4.1. Genel maksimum tahmin (OME) yöntemi ile elde edilen sonuçlar	88
5.4.2. 1/F gerçekleştirme yöntemi.....	89
5.5. CO ₂ Buhar Basınç Termometresi Ölçümleri	91
5.6. CO ₂ Üçlü Noktası İçin Tahmini Belirsizliğin Hesaplanması	98
5.6.1. Belirsizlik hesaplama yöntemleri.....	99
5.6.2. Sıcaklık ölçümleri için belirsizlik bütçesinin belirlenmesi	100
5.6.2.1. Üçlü nokta platosunun tekrarlanabilirliği.....	101
5.6.2.2. Safsızlığın etkisi	101
5.6.2.3. Daldırma derinliği etkisi.....	101
5.6.2.4. Standart direncin kararlılığı ve sertifika belirsizliği.....	102
5.6.2.5. Ölçüm köprüsünün belirsizliği ve elektriksel etki	102
5.6.2.6. Referans termometrenin belirsizliği.....	103
5.6.3. Basınç ölçümleri için belirsizlik bütçesinin belirlenmesi	103
5.6.3.1. Tekrarlanabilirlik	104
5.6.3.2. Sayısal basınç ölçerden kaynaklanan belirsizlik	104
5.6.3.3. Basınç ölçerin çözünürlüğü.....	104
5.6.3.4. Yükseklik farkından kaynaklanan belirsizlik	104
5.6.3.5. Histerisiz etkisi.....	105
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	106
KAYNAKLAR	109
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	114
ÖZGEÇMİŞ	117

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Galilei termometresi ve Galilei termoskopu	5
Şekil 1.2.	Carnot çevrimi	9
Şekil 1.3.	Termodinamik sıcaklık.....	10
Şekil 2.1.	Saf maddenin $p - T$ faz diyagramı	21
Şekil 2.2.	T sıcaklığındaki ısı kaynağı ile tema halinde bulunan iki fazlı sistem	24
Şekil 2.3.	Sabit p basıncında, Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi	26
Şekil 2.4.	Sıvı α fazı içindeki β fazının çekirdeklenmesi ve büyümesi.....	27
Şekil 2.5.	Aşırı soğuma, donma ve erime platosu	28
Şekil 2.6.	Silindirik hücrenin kesit alanı	33
Şekil 2.7.	Düşük konsantrasyondaki safsızlıkların ikili faz diyagramları.....	38
Şekil 2.8.	Farklı dağılım katsayıları için sabit noktaların ideal donma eğrileri	39
Şekil 3.1.	İki saf madde karışımının buharlaşma eğrisi.....	48
Şekil 3.2.	Sabit basınçta iki fazlı karışım	50
Şekil 3.3.	CO ₂ basınç-sıcaklık faz diyagramı	51
Şekil 4.1.	Basit sabit nokta yapısı	55
Şekil 4.2.	Hücrenin çizimi ve fotoğrafı	56
Şekil 4.3.	CO ₂ -03 nolu hücrenin çizimi	57
Şekil 4.4.	CO ₂ -06 nolu hücrenin çizimi	57
Şekil 4.5.	Tasarlanan ilk buhar basınç termometresi (VPT ₁)	60
Şekil 4.6.	İlk tasarlanan dolmuş sistemi	61
Şekil 4.7.	Hücrenin daldırıldığı sıvı azot	62
Şekil 4.8.	Dolumu yapılan CO ₂ -01 sabit nokta hücresi	63
Şekil 4.9.	İlk kullanılan ölçüm düzeneği.....	64
Şekil 4.10.	Standart platin direnç termometre ve sensör görünümü	65
Şekil 4.11.	Wheatstone devresi.....	66
Şekil 4.12.	Direnç köprüsü	67
Şekil 4.13.	Standart direnç	68
Şekil 4.14.	İki ve dört uçlu direnç ölçüm yöntemleri.....	70
Şekil 4.15.	Geliştirilen gaz vakum sistemi	71
Şekil 4.16.	Referans basınç ölçer	72
Şekil 4.17.	Sabit nokta ölçüm sistemi.....	73
Şekil 5.1.	Aşırı soğuma ve donma platosu	75
Şekil 5.2.	İlk erime, donma ve erime platoları.....	76
Şekil 5.3.	CO ₂ -01 hücresinin donma esnasındaki platosu.....	76
Şekil 5.4.	CO ₂ -02 hücresine ait üçlü nokta platosu.....	78
Şekil 5.5.	CO ₂ -03 hücresine ait üçlü nokta platosu.....	78
Şekil 5.6.	CO ₂ -04 hücresine ait üçlü nokta platosu.....	79
Şekil 5.7.	CO ₂ -05 hücresine ait üçlü nokta platosu.....	79
Şekil 5.8.	CO ₂ -06 hücresine ait üçlü nokta platosu.....	80
Şekil 5.9.	CO ₂ -06 hücresine ait üçlü nokta basınç platosu.....	80
Şekil 5.10.	CO ₂ -03 nolu hücre ile elde edilen plato	82
Şekil 5.11.	CO ₂ -03 nolu hücre ile zamana karşı direnç ölçüm platosu.....	83
Şekil 5.12.	Plato erime oranı	83
Şekil 5.13.	Donma esnasında elde edilen üçlü nokta basınç platosu	84
Şekil 5.14.	CO ₂ -03 hücresinin erime esnasındaki üçlü nokta basınç platosu.....	84
Şekil 5.15.	Plato ölçümlerinin grafiksel gösterimi.....	85
Şekil 5.16.	Sıcaklık ve direnç ölçümü yapılarak elde edilen üçlü nokta platosu	86

Şekil 5.17. Aynı ölçüme ait basınç üçlü nokta platosu	86
Şekil 5.18. Daldırma derinliği testi	87
Şekil 5.19. $1/F_8$ ile $1/F_{1,5}$ arası yapılan lineer regresyon	90
Şekil 5.20. $1/F_5$ ile $1/F_{1,5}$ arası lineer regresyon	90
Şekil 5.21. $1/F_8$ ile $1/F_{1,5}$ arası yapılan lineer regresyon	91
Şekil 5.22. $1/F_5$ ile $1/F_{1,5}$ arası yapılan lineer regresyon	91
Şekil 5.23. VPT ₂ buhar basınç termometresine ait sıcaklık basınç ilişkisi	93
Şekil 5.24. Ölçülen basınç değerlerinin karşılaştırılması	95
Şekil 5.25. Buhar basınç termometreleri (VPT) ile SPRT'nin görünümü	96
Şekil 5.26. VPT ₃ hücresine ait CO ₂ üçlü nokta basınç platosu	96
Şekil 5.27. VPT ₃ termometresine ait sıcaklık basınç ilişkisi	97

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. ITS-90 ölçeğini oluşturan sabit noktalar.....	12
Tablo 1.2. ITS-90 referans fonksiyonlarına ait katsayılar.....	13
Tablo 1.3. ITS-90 alt ara sıcaklık aralıkları ve hesaplanacak katsayılar	16
Tablo 1.4. Karbon dioksit üçlü noktası sıcaklık ve basınç değerleri.....	20
Tablo 2.1. Şekil 2.6'daki kısaltmalara ait açıklamalar	33
Tablo 3.1. CO ₂ buhar basınç ölçümleriyle ilgili çalışmaların özet tablosu	53
Tablo 4.1. İlk tasarlanan karbon dioksit hücresinin boyutları	56
Tablo 4.2. Tasarımı yapılan hücrelere ait bilgiler.....	59
Tablo 4.3. CO ₂ hücre karakterizasyonu için kullanılan cihazlar	63
Tablo 5.1. Sabit nokta hücrelerin dolumu için yapılan hesaplamalar	75
Tablo 5.2. Platolara ait ortalama, standart sapma ve süre bilgileri	77
Tablo 5.3. CO ₂ gazı içinde bulunan safsızlıklar.....	81
Tablo 5.4. Plato ölçümleri	85
Tablo 5.5. Sıcaklık–basınç ilişkisi.....	87
Tablo 5.6. CO ₂ gazı içinde bulunan safsızlıklar.....	89
Tablo 5.7. Denklem (5.3)'ün katsayıları.....	93
Tablo 5.8. Denklem (5.4)'ün katsayıları.....	94
Tablo 5.9. Denklem (5.5) ait katsayıları.....	97
Tablo 5.10. Deneysel olarak elde edilen verilerin karşılaştırması	98
Tablo 5.11. Sıcaklık ölçümleri için belirsizlik hesabı	103
Tablo 5.12. Basınç ölçümleri belirsizlik hesabı	105

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

A	: Kroyoskopik sabit, (K^{-1})
c	: Sistemdeki bileşenlerinin sayısı
$^{\circ}C$: Derece Celcius (SI sıcaklık birimi)
c	: Kritik nokta
F	: Erime oranı
f	: Serbestlik derece sayısı
G	: Gibbs serbest enerjisi, (J)
g	: Yer çekimi ivmesi, ($m \cdot s^{-2}$)
H	: Entalpi, (J)
h	: Yükseklik, (m)
K	: Kelvin (SI Sıcaklık birimi)
k	: Kapsam faktörü
k_0	: Denge dağılım katsayısı
L	: Molar ısı füzyonu (özgül ısı), ($J \cdot mol^{-1}$)
L_{λ}	: Işınım spektral yoğunluğu, ($W \cdot sr^{-1} \cdot m^{-3}$)
n	: Mol sayısı, (mol)
n^*	: Çekirdek sayısı
N	: Gaz miktarı, (mol)
N^*	: Çekirdeklenme oranı
p	: Basınç, (Pa)
p	: Sistemde bulunan fazların sayısı
p_t	: Üçlü nokta basıncı
Q	: Isı, (J)
r	: Yarıçap, (m)
r^*	: Kritik yarıçap, (m)
R	: Gaz sabiti ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
R_0	: Termometre kuyusunun yarıçapı, (m)
R_t	: t $^{\circ}C$ 'deki direnç değeri, (Ω)
R_{t_0}	: t_0 $^{\circ}C$ 'deki direnç değeri, (Ω)
s	: Çekirdek oluşumu için uygun yer sayısı
s	: Standart sapma
T	: Sıcaklık, (K)
T_a	: Hücre dışı duvar sıcaklığı
T_d	: Donma Sıcaklığı
T_e	: Erime sıcaklığı
T_f	: Katı - sıvı arayüzdeki sıcaklık
T_l	: Sıvı fazın sıcaklığı
T_s	: Katı fazın sıcaklığı
T_t	: Üçlü nokta sıcaklığı
u_c	: Bileşik belirsizlik
U	: Toplam belirsizlik
u_v	: Doymuş buhar molar hacmi, ($m^3 \cdot mol^{-1}$)
u_L	: Doymuş sıvı molar hacmi, ($m^3 \cdot mol^{-1}$)
V	: Hacim, (m^3)
v	: Buhar basıncı noktası
X	: Sabit nokta maddesinin mol fraksiyonu
\bar{X}	: Ortalama

X_{saf}	: Safsızlık mol fraksiyonu
$X(t)$: Hücrenin merkezinden katı - sıvı arayüz arasındaki mesafe, (m)
W	: İş, (J)
$W_r(T_{90})$: Direnç oranı
Z	: Sıkıştırılabilirlik faktörü
dT/dp	: Sıcaklığın basınç ile değişimi, (K·Pa ⁻¹)
dT/dl	: Sıcaklığın derinlik ile değişimi, (K·m ⁻¹)
L, α	: Sıvı faz
β	: Katı faz
ϕ	: Hal Fonksiyonu
ΔH	: Entalpi değişimi, (J·mol ⁻¹)
ΔE_D	: Difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi, (J·mol ⁻¹)
ΔS	: Entropi değişimi, (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
ΔU	: İç enerji, (J·mol ⁻¹)
μ	: Kimyasal potansiyel
ρ	: Yoğunluk, (kg·m ⁻³)
λ	: Termal iletkenlik, (W/(m·K))
θ	: Eğrinin eğimindeki değişme oranı, (ppm·°C ⁻²)
σ	: t °C'deki eğrinin eğimi, (ppm·°C ⁻¹)

Kısaltmalar

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon
atm	: Atmosfer (Basınç birimi)
Au	: Altın
BIPM	: International Bureau of Weights and Measures (Uluslararası Ölçü ve Ağırlıklar Bürosu)
CGPM	: General Conference on Weights and Measures (Ölçüler ve Ayarlar Genel Konferansı)
CIPM	: International Committee for Weights and Measures (Uluslararası Ölçüler ve Ağırlıklar Komitesi)
CCT	: Consultative Committee for Thermometry (Sıcaklık Ölçümleri Danışma Kurulu)
CH ₄	: Metan
CO	: Karbonmonoksit
CO ₂	: Carbon dioxide (Karbon dioksit)
CSPRT	: Capsule Type Standart Platinum Resistance Thermometer (Kapsül Tipi Standart Platin Direnç Termometre)
Cu	: Bakır
EPT-76	: Echelle Provisoire de Temperature de 1976 (Uluslararası Sıcaklık Ölçeği 1976)
ERC	: Estimate Based on Representative Comparisons (Temsili Karşılaştırmalara Dayalı Tahmin)
Ga	: Galyum
GDMS	: Glow Discharge Mass Spectrometry (Glow Deşarj Kütle Spektrometresi)
He	: Helyum
Hg	: Cıva
H ₂	: Hidrojen
H ₂ O	: Su
In	: İndiyum

INM	: National Metrology Institute (Ulusal Metroloji Enstitüsü)
ITS-27	: International Temperature Scale 1927 (Uluslararası Sıcaklık Ölçeği 1927)
ITS-48	: International Temperature Scale 1948 (Uluslararası Sıcaklık Ölçeği 1948)
IPTS	: International Practical Temperature Scale (Uluslararası Pratik Sıcaklık Ölçeği)
ITS-90	: International Temperature Scale 1990 (Uluslararası Sıcaklık Ölçeği 1990)
Ne	: Neon
N ₂	: Azot
NPL	: National Physical Laboratory (Ulusal Fizik Laboratuvarı)
OME	: Overall Maximum Estimate (Genel Maksimum Tahmin Yöntemi)
O ₂	: Oksijen
Pa	: Pascal (SI Basınç birimi)
SI	: International System of Units (Uluslararası Birimler Sistemi)
SIE	: Sum of Individual Estimates (Bireysel Tahminlerinin Toplamı Yöntemi)
Sn	: Kalay
SPRT	: Standard Platinum Resistance Thermometer (Standart Platin Direnç Termometre)
SRP	: Secondary Reference Point (İkincil Referans Nokta)
SS	: Stainless Steel (Paslanmaz Çelik)
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu
UME	: Ulusal Metroloji Enstitüsü
VCR	: Vacuum Coupling Radiation (Yüksek Vakum Bağlantı)
VPT	: Vapor Pressure Thermometer (Buhar Basınç Termometresi)
Xe	: Ksenon
Zn	: Çinko

KARBON DİOKSİT ÜÇLÜ NOKTA VE BUHAR BASINÇ TERMOMETRESİ YAPIMI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Ölçümde en üst standart, bir ölçüm cihazı yerine her zaman fiziksel bir olaydır. Sıcaklık ölçümleri için en üst düzey standart, saf maddelerin donma ve erime noktalarıdır. Hacim değişimi çok küçük olduğu için hacmi sabit olarak kabul edilen bir sistemde sıvı-katı faz geçişleri meydana gelir. Faz geçişleri, sıcaklık dışında basınç parametresine de bağlıdır.

Bu tez çalışması, yüksek doğrulukta, düşük belirsizliğe sahip karbon dioksit üçlü noktası sıcaklığını elde etmek amacıyla karbon dioksit sabit nokta yapımı ve karakterizasyonunu ve buhar basınç-sıcaklık ilişkileri elde etmek için buhar basınç termometresini geliştirmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışma kapsamında, en az % 99,99 saflığa sahip karbon dioksit gazı kullanılarak farklı tasarımlara sahip üçlü noktası hücresi oluşturulmuş ve ölçümleri alınarak optimum hücre seçilmiştir. Sabit nokta hücresinin platosu sıcaklığının elde edilmesi, sıcaklığının basınçla değişimi, daldırma derinliği testi gerçekleştirilerek hücrenin metrolojik karakterizasyonu yapılmıştır. Üçlü nokta sıcaklığındaki farkın nedeni araştırılması esnasında safsızlığın sıcaklığa olan etkisi incelenmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında karbon dioksit buhar basınç termometresi geliştirilerek, 217 K ile 293 K arasında gazın termo-fiziksel özellikleri kullanılarak buhar basıncı ile sıcaklık arasındaki ilişki elde etmek için ITS-90 sıcaklık ölçeğinde değerleri tanımlı sabit noktalarda basınç ölçümleri alınmış ve ölçümlerin belirsizlikleri hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel verilerin literatürdeki verilerle karşılaştırılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda hem sıcaklık (216,592 K) hem de basınç (0,51795 MPa) ölçümlerinde kullanılacak sırasıyla 1,16 mK ve 266 Pa belirsizliğe sahip ulusal standart ülkemize kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Buhar Basınç Termometresi, ITS-90, Karbon Dioksit Üçlü Nokta Sıcaklığı ve Basıncı, Sabit Nokta Faz Geçişleri, Safsızlık

CONSTRUCTION AND CHARACTERIZATION OF TRIPLE POINT OF CARBON DIOXIDE AND VAPOR PRESSURE THERMOMETER

ABSTRACT

The most confident reference should be a physical event instead of a measuring equipment. For the temperature measurement, the best reference is the freezing and melting points of pure substances. The liquid–solid phase transition occurs at the freezing/melting point in a system with negligible volume deviation. Phase transition is related to the temperature and also the pressure.

This thesis is aimed to construction and characterization of carbon dioxide fixed point to obtain high-accurate temperature pressure values with low uncertainty and also to develop a vapour pressure thermometer.

Several fixed point cells having at least 99.99 % purity with different designs were constructed at TÜBİTAK UME. After getting the triple point plateaus, the selected cell was metrologically characterized by obtaining the melting/freezing plateau temperature, the pressure dependency and immersion depth of the cell. The effect of the impurities was also investigated by using carbon dioxide gas with different purities.

The vapor pressure thermometers were developed to obtain experimental thermo-physical properties of carbon dioxide. The experimental values were compared with values given in literature. Finally, the uncertainty components of the fixed-point and vapor pressure measurements have been determined and calculated in this thesis.

The consequence of this study, the cell having the values of temperature (216.592 K) and pressure (0.51795 MPa) will be used in our country as a new national secondary reference cell with an uncertainties 1.16 mK and 266 Pa simultaneously.

Key words: Vapor Pressure Thermometer, ITS-90, Triple Point Temperature and Pressure of CO₂, Fixed Point Phase Transition, Impurity

GİRİŞ

Sıcaklık ölçümü ve kontrolü endüstride, sanayide ve günlük yaşantımızda çok önemli rol oynamaktadır. Sıcaklık kavramı ise ısı alışverişi olan iki sistem birbirleriyle ısı dengeye geldiğinde, iki sistemde de aynı olan büyüklük olarak tanımlanmaktadır. Ölçümlerin kararlı, tekrarlanabilir ve güvenilir olması için ölçüm standardının yanı sıra standart interpolasyon cihazlarına ve yöntemlerine ihtiyaç duyulmuştur.

CIPM (International Committee for Weights and Measures) Uluslararası Ölçüler ve Ağırlıklar Komitesi, endüstri ve bilimin gereksinimlerini karşılayabilmek için 1887 yılından itibaren pek çok kez kendini tekrarlayabilen deneysel sıcaklık ölçeği [1-3] tanımlamıştır. Bu ölçek uygulanabilecek kadar geniş bir aralık içermesi ve termodinamik ölçeğe yakın olması açısından periyodik olarak gözden geçirilir. En son ölçek olan ITS-90 (International Temperature Scale 1990) olarak adlandırılan ve 1990 yılında kabul edilen uluslararası sıcaklık ölçeği [4], daha önceki bir dizi uluslararası sıcaklık ölçekleri göz önüne alınarak oluşturulmuştur. Bu ölçeklerin her birinin oluşturulmasında, sıcaklık ölçümlerinin doğru ve tekrarlanabilir bir şekilde yapılması ve ölçek kullanılarak ölçülen sıcaklıkların termodinamik sıcaklıklara en yakın değerde olmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca sıcaklık ölçümlerinin kararlı, tekrarlanabilir ve güvenilir olması için bir standarda, ölçümünde kullanılacak standart interpolasyon cihazlarına ve yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. Bunun için günümüze kadar birçok sıcaklık ölçekleri oluşturulmuştur.

Sıcaklık ölçekleri saf malzemelerin fiziksel özellikleri kullanılarak tanımlanmış olup, yine saf malzemelerin donma, erime ve üçlü noktalarından oluşan belli basınç değerlerinde belli sıcaklıklara sahip sabit noktalardan oluşmaktadır. Sabit nokta, istenildiğinde tekrarlanabilir faz değişimine sahip, aynı zamanda değişimin gözlenebilmesi için gerekli düzeneğinin olduğu sistemdir.

Ülkemizde bu sabit noktalarda referans termometreler kullanılarak argon üçlü noktası (83,8058 K) ile bakır donma noktası (1357,77 K) aralığında ölçek oluşturulur ve sabit nokta sıcaklıkları interpolasyon cihazı olan referans termometrelere aktarılır. 83,8058 K ile 273,16 K sıcaklık aralığında termometrelerin kalibrasyonu argon, cıva ve suyun üçlü noktası hücreleri kullanılarak yapılmaktadır. Düşük sıcaklıkta, argon (83,8058 K) üçlü noktası ile cıva (234,3156 K) üçlü noktası sıcaklıkları arasında

büyük bir fark olması ve bu aralıkta ITS-90 tarafından tanımlı olan birincil seviye sabit noktaların olmaması nedeniyle ölçümlerde sıkıntılar olmaktadır. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda sabit noktalar yerine sıvı banyolar kullanılarak 193 K'lere kadar ölçüm yapmak mümkündür. Böyle bir sistem ile yapılan ölçümlerin belirsizliği sabit noktalara göre daha yüksektir. Bu aralıkta birincil seviye sabit noktalar olmamasına rağmen saf malzemelerin fiziksel özellikleri kullanılarak sıcaklık ölçümleri yapmak mümkündür. Cıva üçlü noktası sıcaklığının altında daha düşük belirsizlikle ölçüm yapabilmek için karbon dioksit (CO₂), ksenon (Xe) gibi saf gazlar kullanılarak ikincil referans ara sıcaklık noktaları elde etmek mümkündür. Sonuç olarak bu referans noktalar

- Sıcaklık ölçeğinin gerçekleştirimi esnasında iç kontrol mekanizması olarak,
- Farklı sıcaklık ölçeği gerçekleştirimi karşılaştırmalarında,
- İkincil seviye termometrelerin kalibrasyon ölçümlerinde,
- Termometrelerin yerinde ölçümlerinde,
- Sıcaklık ölçeğindeki yaklaşımlarında,

kullanılmaktadır.

Hem endüstriyel hem de bilimsel uygulamalarda karbon dioksitin çeşitli özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu tez çalışmasının amacı, yüksek doğrulukta düşük belirsizliğe sahip karbon dioksit üçlü noktası sıcaklığının elde edilmesi, gaz içindeki safsızlığın sıcaklığı etkisi incelenmesidir. Ayrıca CO₂ buhar basıncı ve sıcaklık ilişkileri yani saf gazın termo-fiziksel özellikleri incelenerek CO₂ buhar basınç termometresini geliştirilmesidir. Böylece buhar basıncı ve sıcaklık arasındaki ilişkiler kullanılarak, düşük sıcaklıklarda hassas sıcaklık ve basınç ölçümleri yapmak mümkün olacaktır.

Tez çalışmasının birinci bölümünde sıcaklığın tanımı, sıcaklık ölçümlerinin tarihçesi sıcaklık ölçekleri ve son uluslararası sıcaklık ölçeği ITS-90 hakkında bilgi verilmiştir.

İkinci ve üçüncü bölümde ise sıcaklık ölçümlerinin teorik alt yapısını oluşturan fazlar, faz dönüşümleri, fazlar arası denge koşulları ve buhar basınç termometreleri teorik alt yapısı ve dolumu hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca safsızlığın etkisi tespit etmek için kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

Tez çalışmasının dördüncü ve beşinci bölümünde yapılan deneysel çalışmalar ve sonuçları hakkında bilgilendirme yapılmıştır. Sabit nokta karakterizasyonu, safsızlığın sıcaklığa etki ve buhar basınç termometresi ile alınan ölçümler ve bu ölçümler için hesaplamalar yapılmıştır.

Son bölüm olan altıncı bölümde ise elde edilen sonuçlar hakkında değerlendirme yapıp çalışma ile ilgili öneriler özetlenmiştir.

1. SICAKLIK ÖLÇÜMLERİ VE TARİHÇESİ

1.1. Sıcaklık Ölçümlerinin Tarihçesi ve Sıcaklık Ölçekleri

Sıcaklık kavramının insanlıkla birlikte var olduğunu söylemek yanlış olmaz. “çok sıcak” ve “çok soğuk” bir bebeğin bile ayırt edebilmesine rağmen, sıcaklığın nicelik olarak ortaya konması zordur. Çünkü metre, kilogram, saniye gibi diğer ölçülen büyüklüklerle ilişkilendirilememektedir.

İlk çağlarda bile insanlar, sıcaklığın dereceleri olduğunu farkındadır. Yakıcı güneş veya buz tutmuş su, onların günlük yaşamlarındaki doğal olaylardır. Onlar için buz tutmuş su soğuk ve yakıcı güneş ise sıcak tanımlamaktadır. Çünkü yakıcı güneş daha sıcaktı ama ne kadar daha sıcaktı... Bilim insanları yüzyıllarca bu sorulara cevap aramaya çalıştı.

Bilinen ilk sıcaklık ölçüm cihazı, 1592 yılında Galileo Galilei tarafından yapılmıştır [5]. Şekil 1.1’de görülen ve içinde hava ve su bulunan bir camdan oluşan, sıcaklık artışıyla havanın genişlemesine dayanan bir hava termometresidir. Bununla iki ayrı nokta arasındaki sıcaklık farkı ölçülebiliyordu. Bu termometre, su dolu bir cam içerisinde yüzmekte olan cam kürelerden oluşmaktaydı. Cam kürelerin içleri farklı renkte ve yoğunlukta sıvılarla doldurulmuştu. Kürelerin üzerine ise sıcaklığın derecelerini gösteren etiketler yerleştirilmişti. Ortam sıcaklığı değiştiğinde cam tüp içindeki suyun sıcaklığı ve buna bağlı olarak yoğunluğu değişmekteydi. Suyun değişen yoğunluğuna göre bu kürelerden bazıları batmakta, bazıları ise yüzmekteydi. Yüzen kürelerden en çok batan ise sıcaklığın derecesini göstermekteydi.

İlk olarak termometre sözcüğü, J. Leurechon tarafından kullanılmıştır. 1632’de Jean Rey tarafından sıvının sıcaklık değişimi ile genişmesi esasına dayanan, bir ucu genişletilmiş ve içine su doldurulmuş cam tüp şeklinde bir termometreyi yapmıştır. Bu termometre sıvı cam termometresinin ilk atasıdır.



Şekil 1.1. Galilei termometresi [6] ve Galilei termoskopu [7]

Ferdinand II, 1654 yılında, cam tüpü alkol ile doldurup, atmosferik basınçta kapatarak basınçtan etkilenmeyen ilk termometreyi yapmıştır. 1664'te Robert Hook ise bu termometreyi buza batırarak 0 (sıfır) noktasını işaretlemiştir.

1694 yılında Carlo Renaldini buzun erime noktasını ve suyun kaynama noktasını sıcaklık ölçeği için iki sabit nokta olarak almış, arasını da 12 eşit parçaya bölmüştür. Renaldini'nin sıcaklık ölçüm bilimine katkısı o zamanlarda pek fark edilmemiştir.

1701 yılında Newton, tekrarlanabilen iki sabit noktaya dayalı sıcaklık ölçeğini tanımlamıştır. İlk sabit nokta olarak buzun erime noktasını alıp, bu noktayı sıcaklık ölçeğinde 0 olarak belirlemiştir. İkinci sabit noktayı ise sağlıklı bir İngiliz'in koltuk altı sıcaklığı olarak alıp, 12 olarak belirlemiştir. Sıcaklığın eşit aralıklara bölüdüğü bu ölçekte suyun kaynama noktası 34 olmuştur.

1706'da Daniel Gabriel Fahrenheit adlı Amsterdam'lı bir cam ustası termometreler yapmaya başlamıştır. Birkaç farklı numaralama denedikten sonra ölçeğini iki sabit nokta üzerinden belirlemeye karar vermiştir. Bu iki sabit noktayı da sağlıklı bir kişinin vücut sıcaklığı (96) ve donan suyun sıcaklığı (32) olarak tanımlanmıştır. Fahrenheit'in çalışmasının en önemli noktası termometrelerinin hem kararlı olması hem de tekrarlanabilir bir ölçüğe sahip olmasıdır.

1742 yılında Anders Celcius, sıfır noktasını buzun erime noktası, 100 noktasını da suyun kaynama noktası olarak aldığı ölçeğini tanımlamıştır. Celcius'dan bağımsız

olarak, bir yıl sonra Christian Lyons tarafından, bugün kullanılan santigrat ölçeği tanımlanmıştır. Ölçek 1948 yılında Anders Celcius onuruna santigrat ölçeği yerine Celcius ölçeği olarak isim değiştirmiştir.

18. yüzyıl sonuna kadar pek çok sabit nokta ve bilinen noktalardaki değerleri kullanarak ara noktalardaki değerleri bulma olan interpolasyon yöntemleri kullanılmasına rağmen, ne Celcius ne de Fahrenheit ölçekleri kabul edilebilir bir sıcaklık ölçeği olmamıştır. Aynı zamanda dünya ticaretinde meydana gelen hızlı büyüme ve teknolojik gelişmeler, ölçme ve ağırlık birimlerinde uluslararası bir standartlaşmaya gidilmesini zaruri kılmıştır. Sıcaklık ölçümünde standart interpolasyon cihazlarına ve yöntemlerine gereksinim duyulmuştur.

Ölçümlerde standartlaşma amacıyla toplanan Uluslararası Ölçüler ve Ağırlıklar Komitesi CIPM, 1887 yılından itibaren pek çok uluslararası sıcaklık ölçeği oluşturmuştur [8-10].

1889'de CGPM (General Conference on Weights and Measures) Ölçü ve Ağırlıklar Genel Konferansı'nın birinci toplantısında ilk ölçek buz noktası ile suyun buharlaşma noktası arasında sabitlenen ilk resmi ölçeği Normal Hidrojen Ölçeği'dir[9]. Daha sonra 1927 yılında ise ITS-27 (International Temperature Scale) Uluslararası Sıcaklık Ölçeği kabul edilmiştir. Zaman içerisinde iyileştirme yapılan ölçek, 1948 yılında ITS-48 (International Temperature Scale 1948) Uluslararası sıcaklık ölçeği 1948, 1954 yılında IPTS-48 (International Practical Temperature Scale) uluslararası pratik sıcaklık ölçeği olarak tanımlanmıştır. 1954 yılı sıcaklık ölçümleri için bir dönüm noktası olmuştur. Bu ölçekte buzun erime noktası yerine suyun üçlü noktası hücresi kullanıma alınmıştır. Böylece 1960 yılında, termodinamik sıcaklık birimi olan kelvin (sembölü K), suyun üçlü noktası sıcaklığının 1/273,16'da biri olarak tanımlanmıştır. Daha önce sıcaklık birimi Celcius (°C) olarak kullanılırken, bu yıldan itibaren SI (International System of Units) uluslararası birimler sisteminde sıcaklık birimi kelvin (K) olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Günlük yaşamda sıcaklık birimi halen Celcius (°C) olarak bilinmesine rağmen bilimsel alanlarda sıcaklık birimi kelvin olarak kullanılmaktadır. Bu iki birimin birbirine çevirimi çok basit olarak,

$$t / ^\circ C = T / K - 273,15 \quad (1.1)$$

ile yapılmaktadır.

Nihayetinde IPTS-68 [1, 2] sıcaklık ölçeğinin tekrar gözden geçirilmesi sonrasında 1990 yılında CIPM tarafından kabul edilen ve şuan geçerliliğini sürdüren sıcaklık ölçeği kullanılmaktadır [4]. Bu ölçekte referans termometre olarak, daha hassas sıcaklık ölçümleri yapan standart platin direnç termometresi tanımlanmıştır.

Uluslararası sıcaklık ölçeği üzerinde ve sıcaklık birimi olan kelvin'in yeniden tanımlanması [10, 11] üzerine çalışmalar devam etmekte olup, uluslararası ITS-20XX ölçeğinin tanımlanması yakın zamanda gerçekleşecektir.

1.2. Sıcaklığın Tanımı

Sıcaklık ile ortam arasında ısı akışının yönünü belirleyen şiddet özelliğindeki hal değişkenine "sıcaklık" denir [12]. Sıcaklık ısı değildir ama sistemdeki moleküllerin her türden kinetik enerjilerinin toplamının bir fonksiyonudur. Termodinamiğin birinci yasası termal denge kavramını getirmekte olup, sistem ve ortam sıcaklıklarının eşit olması ve net ısı akışının ortadan kalkmasıdır. Eğer bir ısı deposu farklı iki ısı deposu ile ayrı ayrı ısı dengede ise bu iki ısı deposu da birbirleriyle ısı dengededir.

Yani sabit sıcaklığa sahip olan bir sisteminin S_1 ve S_2 gibi iki alt sistemlerinden meydana geldiği varsayılır ve bu iki sistem birbirleriyle ısı etkileşim içinde olurlar, yani birbirleriyle enerji değişimi yapabilirler, fakat çevrelerinde bulunan diğer sistemlerle etkileşim içinde olmazlar. Bu durumda S_1 ve S_2 alt sistemleri ısı dengeye ulaşıncaya kadar ısı alışverişini devam ettireceklerdir. Isı alışverişi sırasında toplam ısı, $Q_1 + Q_2 = \text{sabit}$ olacaktır. Q_1 ve Q_2 sırasıyla S_1 ve S_2 sistemleri tarafından alınan yani soğurulan ısıdır. Eğer S_1 ve S_2 sistemleri, farklı iki sıcaklıkta kararlı durumdaysa, yan yana getirildiklerinde önceki kararlı durumları korunmayacak ve aralarında ısı akışı olacaktır. Sistemin bütün noktaları T sıcaklığında olduğunda ise sistem ısı dengededir.

Burada T , sistemin herhangi bir durumunu tanımlamaktadır. Oysa daha dikkatli incelenirse sıcaklık, sistemin temel bir özelliğinin, yani sistemin enerjisi artıkça enerji seviyelerinin ne kadar arttığına bir göstergesidir. Eğer T termometrik parametre olarak tanımlanır ve bütün termometrelerin aynı sistemi ölçmeleri sonucu aynı değerin elde edileceği varsayılırsa ölçülen değer yani sıcaklık değeri sistemin enerji durumları ile ilişkili bir sayıdır. Bu nedenle T parametresi mutlak sıcaklık olarak adlandırılır ve her zaman pozitiftir.

Sıcaklık, ısı alışverişi olan iki sistem birbirleriyle ısı dengeye geldiğinde, iki sistemde de aynı olan büyüklük olarak tanımlanabilir. Sıcaklığı ısı enerjinin düzeyi ya da ölçütü olarak da tanımlayabiliriz. Gerilimin elektriksel enerjiyi, yüksekliğin potansiyel enerjiyi belirlediği gibi sıcaklık da ısı enerjisi belirler.

Termodinamiğin birinci yasası [13] ise, enerjinin korunumu ve dönüşümünü ifade eden yasadır. Bu yasaya göre enerji yok edilemez veya yokken var edilemez, ancak değişik fiziksel ve kimyasal işlemlerle bir enerji türünden başka bir enerji türüne dönüşür. Enerjinin değişik biçimleri arasındaki ilişkileri ve genel olarak enerji etkileşimlerini incelemekte olup, deneysel gözlemlere dayanarak, enerjinin var veya yok edilemeyeceğini, ancak bir biçimden diğerine dönüşebileceğini vurgular. Birinci yasa, kapalı bir sistemin belirli iki hali arasında gerçekleşebilecek tüm adyabatik hal değişimleri sırasında yapılan net iş, sisteme veya hal değişimlerine bağlı olmaksızın aynıdır. Termodinamiğin birinci yasası, bir sistemin iç enerjisindeki artış (ΔU), sisteme verilen ısı (Q) ile sistemin çevresine uyguladığı iş (W) arasındaki fark olup, matematiksel ifadesi ise,

$$\Delta U = Q - W \quad (1.2)$$

şeklinde. Termodinamiğin birinci kanunu aslında bir enerjinin korunumu kanunudur ve iç enerjiyi kapsayacak şekilde genelleştirilmiştir. Termodinamiğin birinci kanunu oldukça önemli olmakla birlikte kendiliğinden meydana gelen ya da gelmeyen sistemler arasında ayırım yapmaz.

Termodinamiğin ikinci kanunu, doğada hangi işlemlerin meydana geleceğini ve hangilerinin meydana gelemeyeceğini anlatır.

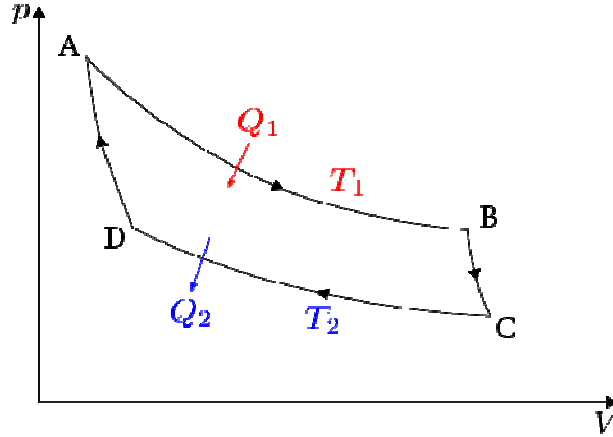
1.3. Termodinamik Sıcaklık Ölçeği

Sıcaklığı ölçmek için kullanılan maddelerin özelliklerinden bağımsız olan sıcaklık ölçeğine termodinamik sıcaklık ölçeği adı verilir. Bu tür bir sıcaklık ölçeği, termodinamik hesaplarda büyük kolaylık sağlar.

Termodinamik sıcaklık ölçeğini geliştirmek için Şekil 1.2'de görülen Carnot çevrimine [5,14] göre yüksek sıcaklıktaki bir kaynaktan düşük sıcaklıktaki başka kaynağa doğru ısı akımı prensibi üzerine çalışan ısı makinesinde, T_1 yüksek sıcaklığında açığa çıkan ısı (Q_1) ile T_2 düşük sıcaklığında alınan ısı (Q_2) arasındaki ilişki,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Phi(T_1)}{\Phi(T_2)} \quad (1.3)$$

şeklindedir. Burada $\Phi(T_1)$ sadece T_1 'in, $\Phi(T_2)$ ise T_2 'nin fonksiyonlarıdır ve çalışılan maddenin özelliklerinden bağımsızdır. Sıcaklıkların oranı, $\Phi(T)$ hal fonksiyonuna bağımlıdır.



Şekil 1.2. Carnot çevrimi

Kelvin bu fonksiyonu en basit şekilde alarak, termodinamik sıcaklık (T) ise aşağıdaki şekilde tanımlamıştır.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1.4)$$

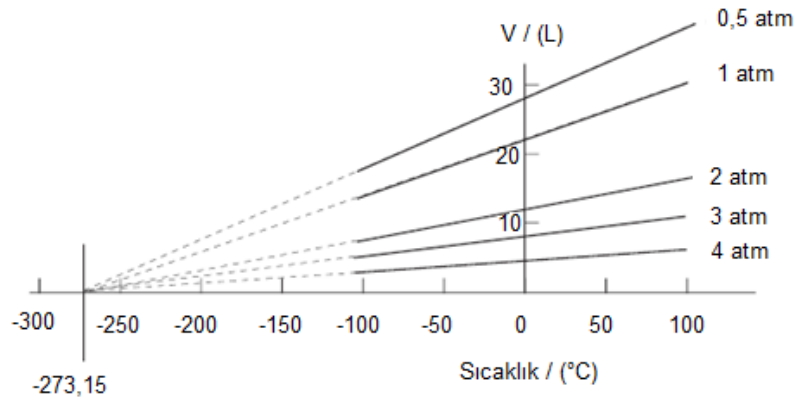
Bu sıcaklık ölçeğine termodinamik sıcaklık ölçeği (kelvin ölçeği) denir ve termodinamik sıcaklığın SI birimi olan kelvin (K), suyun üçlü noktası sıcaklığının $1/273,16$ 'sı olarak tanımlanır.

Termodinamik sıcaklığı belirlemek için kelvin büyüklüğünün bilinmesi gerekir. Termodinamik sıcaklık ölçeği her ne kadar ısı makineleri yardımıyla tanımlanmış olsa da, mutlak sıcaklık ölçeğindeki sayısal değerleri böyle bir ısı makinesini çalıştırarak belirlemek mümkün değildir. Mutlak sıcaklık, sabit hacimli ideal gaz termometresi denilen termodinamik termometre düşük basınçta bir ideal gazla doldurulmuş sabit hacimli bir kaptan oluşan termodinamik termometre ile ölçülür. Çalışma prensibi, düşük basınçlarda hacmi sabit olan bir gazın sıcaklığının basınçla orantılı olduğu ilkesine dayanır. Bu durumda sabit V hacminde, gazın sıcaklığı ve basıncı arasında,

$$T = a + b \cdot p \quad (1.5)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Burada a ve b ideal gaz termometresi için deneysel olarak elde edilmiş katsayılarıdır.

İdeal gaz sıcaklık ölçeği, sabit hacimli kaptaki gazın basıncını buz ve buhar noktaları gibi iki sabit noktada ölçüp, bu noktalara birer sıcaklık değeri atayarak gerçekleştirilir. Denklem (1.5)'deki a ve b katsayıları hesaplandıktan sonra sıcaklığı bilinmeyen ortamın basıncı ölçülerek, aynı Denklemden sıcaklık değeri elde edilir. a ve b katsayıları kap içindeki gazın türüne, miktarına ve referans noktalarına atanan sıcaklık değerlerine bağlı olduğundan, her termometre için farklı olacaktır. Eğer buz ve buhar noktalarına atanan sıcaklık değerleri 0 ve 100 olarak seçilirse, gaz sıcaklık ölçeği Celcius ölçeğiyle çakışır. Bu durumda, mutlak sıfır basıncındaki sıcaklık değerini ifade eden a katsayısı, gaz termometresindeki gazın türünden ve miktarından bağımsız olarak Şekil 1.3'de görüldüğü gibi $-273,15$ °C noktasında kesişir. Başka bir deyişle $p-T$ diyagramında ölçüm noktalarından geçen tüm doğruların uzantıları $-273,15$ °C noktasında kesişir. Bu değer erişilebilecek en düşük sıcaklık olduğu için Denklem (1.5)'de a katsayısına sıfır değerini verilerek mutlak gaz sıcaklık ölçeği oluşturabilir. Böylece Denklem (1.5), $T = b \cdot p$ şeklini alır ve sadece bir sabit sıcaklık noktası mutlak sıcaklık ölçeğini tanımlamak için yeterli olur.



Şekil 1.3. Termodinamik sıcaklık

Carnot çevrimine göre çalışan termodinamik sıcaklık ölçeğinin pratik olarak gerçekleştirilememesi ve gaz termometrelerinin büyük ve ideal gaz yerine gerçek bir gazla doldurulmuş olması sıcaklık ölçümlerinin termodinamik olarak gerçekleşmesini

güçleştirir. Pratikte bu güçlükleri azaltmak ve sıcaklığın basitçe ölçümünü sağlamak için uluslararası anlaşmalar ile bir sıcaklık ölçeği geliştirilmiştir.

1.4. ITS-90 Sıcaklık Ölçeği

Sıcaklık ölçekleri, sıcaklık ölçümlerinin doğru ve tekrarlanabilir bir şekilde yapılmasına ve ölçülen sıcaklığa karşılık gelen termodinamik sıcaklığa en yakın şekilde hesaplanabilmesine olanak verecek şekilde formüle edilmiştir. Geçen yüzyılın başlarından beri kullanılmış olan birçok uluslararası sıcaklık ölçeğinin bugüne dek gelişmesiyle 1990 yılında uluslararası sıcaklık ölçeği 1990 (ITS-90) ortaya çıkmıştır [4].

ITS-90 ölçeğindeki sabit noktalar 0,65 K ile 1357,77 K'e kadar uzanır. ITS-90 ölçeği, T_{90} sıcaklıklarının tanımlandığı ana aralıklar ve bu ana aralıklar ise birçok alt sıcaklık aralıkları kapsar. ITS-90 aralıkları boyunca verilen herhangi bir sıcaklık için T_{90} 'nın sayısal değeri, ölçeğin kabul edildiği zamanda en iyi şekilde hesaplanan sayısal değerine bir yaklaşım şeklinde düzenlenmiştir. Termodinamik sıcaklıkların direkt ölçümleriyle karşılaştırmak suretiyle, T_{90} ölçümleri daha kolay yapılır; daha doğru ve tekrarlanabilir özelliğe sahiptir. ITS-90, alt bölgelerinde tanımlı sabit noktalar ve bu bölgelere ait interpolasyon cihaz ve Denklemlerinin kullanıldığı sıcaklık ölçeğidir.

ITS-90'da, 0,65 K ile 5 K arasında ^3He ve ^4He gaz-basınç ilişkileri, 3 K ile 24,5561 K arasında gaz termometresi, 13,8033 K ile 1234,93 K arasında platin direnç termometresi ve 1234,93 K'in üzerinde ise Planck radyasyon kanunu interpolasyon cihaz ve Denklemleri olarak kullanılır. Metrolojik olarak sıcaklık ölçümleri, bugün birincil düzeyde Tablo 1.1'de verilen sabit noktalar kullanılarak 1 mK belirsizlikle yapılabilmektedir.

Tablo 1.1. ITS-90 ölçeğini oluşturan sabit noktalar

No	Madde	Durumu	Sıcaklık (K)	Sıcaklık (°C)	$W_r(T_{90})$
1	<i>He</i>	buhar	3 - 5	-270,15 - 268,15	
2	<i>e-H₂</i>	üçlü nokta	13,8033	-259,3467	0,00119007
	<i>e-H₂</i>	buhar	≈17	≈-256,15	
4	<i>e-H₂</i>	buhar	≈20,3	≈-252,85	
5	<i>Ne</i>	üçlü nokta	24,5561	-248,5939	0,00844974
6	<i>O₂</i>	üçlü nokta	54,3584	-218,7916	0,09171804
7	<i>Ar</i>	üçlü nokta	83,8058	-189,3442	0,21585975
8	<i>Hg</i>	üçlü nokta	234,3156	-38,8344	0,84414211
9	<i>H₂O</i>	üçlü nokta	273,16	0,01	1,00000000
10	<i>Ga</i>	erime	302,9146	29,7646	1,11813889
11	<i>In</i>	donma	429,7485	156,5915	1,60980185
12	<i>Sn</i>	donma	505,078	231,928	1,89279768
13	<i>Zn</i>	donma	692,677	419,527	2,56891730
14	<i>Al</i>	donma	933,473	660,323	3,37600860
15	<i>Ag</i>	donma	1234,93	961,78	4,28642053
16	<i>Au</i>	donma	1337,33	1064,18	
17	<i>Cu</i>	donma	1357,77	1084,62	

1.4.1. ³He ve ⁴He gaz-basınç ilişkileri

0,65 K ile 5,0 K sıcaklık aralığında T_{90} , ³He ve ⁴He gaz-basıncına ait özel Denklemler kullanılarak yapılır.

$$T_{90} / K = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i \left[\frac{\ln(p / Pa) - B}{C} \right]^i \quad (1.6)$$

A_0 , A_i , B_i ve C_i katsayılarının değerleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. ITS-90 referans fonksiyonlarına ait katsayılar

i	A_i	B_i	C_i	D_i
0	-2,13534729	0,183324722	2,78157254	439,932854
1	3,18324720	0,240975303	1,64650916	472,418020
2	-1,80143597	0,209108771	-0,13714390	37,684494
3	0,71727204	0,190439972	-0,00649767	7,472018
4	0,50344027	0,142648498	-0,00234444	2,920828
5	-0,61899395	0,077993465	0,00511868	0,005184
6	-0,05332322	0,012475611	0,00187982	-0,963864
7	0,28021362	-0,032267127	-0,00204472	-0,188732
8	0,10715224	-0,075291522	-0,00046122	0,191203
9	-0,29302865	-0,056470670	0,00045724	0,049025
10	0,04459872	0,076201285	-	-
11	0,11868632	0,123893204	-	-
12	-0,05248134	-0,029201193	-	-
13	-	-0,091173542	-	-
14	-	0,001317696	-	-
15	-	0,026025526	-	-

1.4.2. Gaz termometresi

3 K ve 24,5561 K (neon'un üçlü noktası) sıcaklık aralığında T_{90}/K ölçümleri ^3He ve ^4He 'i üç sıcaklıkta kalibre edilmiş sabit hacimli gaz termometresi kullanılarak yapılır. Bu sıcaklık aralıkları; neon'un üçlü noktası (24,5561 K), hidrojenin üçlü noktası (13,8033 K) ve 3,0 K ile 5,0 K arasındaki sıcaklık aralığıdır.

4,2 K ile neonun üçlü noktası 24,5561 K arasında ^4He termometrik gaz olarak alınır. T_{90} için aşağıdaki Denklem (1.7) kullanılır:

$$T_{90} = a + b \cdot p + c \cdot p^2 \quad (1.7)$$

Denklem (1.7)'de p ; gaz termometresinin basıncı ve a, b, c ise Denkleme ait sabit katsayılarıdır.

5 K ile hidrojenin üçlü noktası olan 13,8033 K arasında kesin olarak kabul edilmiş bir sabit nokta mevcut değildir. ^3He ve ^4He gaz termometreleri 4,2 K'in altında kullanılırlar. Verilen sıcaklık aralığında T_{90} 'nın hesaplanabilmesi için;

$$T_{90} = \frac{a + bp + cp^2}{1 + B_x(T_{90})N/V} \quad (1.8)$$

Denklemini kullanılır. Denklem (1.8)'de N ;gaz miktarı, V ;kabin hacmi, N/V ;gaz yoğunluğu ve B_x ;sabit katsayı, x ise ^3He ve ^4He kullanımına göre 3 veya 4 olabilir.

1.4.3. Dengedeki hidrojenin üçlü noktası (13,8033 K) gümüşün donma noktası (1234,93 K) : Platin direnç termometresi

Bu sıcaklık aralığında T_{90} belirleyici belli bir takım sabit noktalar, bu noktalarda kalibre edilmiş platin direnç termometreleri ve ara sıcaklıklarda özel referans interpolasyon fonksiyonları ve sapma fonksiyonları kullanılarak tanımlanır. Hiçbir platin direnç termometre 13,8033 K ile 1234,93 K aralığında yüksek doğrulukla kullanılamaz. Bunun için bu sıcaklık aralığı belli alt sıcaklık aralıklarına bölünmüştür.

13,8033 K ile 1234,93 K sıcaklık aralığında platin termometrenin ($R_{T_{90}}$) belli bir sıcaklıktaki direnç değeri suyun üçlü noktasındaki direnç değerine oranlanır. Bu oran;

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(273,16 \text{ K})} \quad (1.9)$$

şeklindedir. Platin direnç termometresi saf platinden yapılır. Termometreye ölçeğin aktarılması için ya galyum erime noktasında ya da cıva üçlü noktasındaki $W(T_{90})$ değerlerinin sırasıyla,

$$W(302,9146 \text{ K}) \geq 1,11807 \quad (1.10)$$

$$W(234,3156 \text{ K}) \leq 0,844235 \quad (1.11)$$

sağlaması gerekir. Ayrıca gümüşün donma noktası sıcaklığına kadar kullanılacak termometreler ise,

$$W(1234,93 K) \geq 4,2844 \quad (1.12)$$

kriterini de sağlamalıdır.

13,8033 K ile 273,16 K sıcaklık aralığında kalibrasyonlar hidrojen (13,8033 K), neon (24,5561 K), oksijen (54,3584 K), argon (83,8058 K), cıva (234,3156 K) ve suyun (273,16 K) üçlü noktalarında gerçekleştirilir. Aşağıdaki Denklem (1.13) ve Denklem (1.14) kullanılarak ölçülen direnç değeri istenilen sıcaklık değerine dönüştürülür.

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{15} A_i \left[\frac{\ln(T_{90} / 273,16 K) + 1,5}{1,5} \right]^i \quad (1.13)$$

Yukarıdaki Eşitlik (1.13)'e 0,1 mK belirsizlikle yaklaşan ters fonksiyonu ise,

$$T_{90} / 273,16 = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left[\frac{W_r(T_{90})^{1/6} - 0,65}{0,35} \right] \quad (1.14)$$

A_0 , A_i , B_0 ve B_i ITS-90 tarafından Tablo 1.2'de verilmiştir.

273,15 K ile 1234,93 K sıcaklık aralığı platin termometrelerin kullanabileceği en yüksek aralıktır. ITS-90 tarafından belirlenmiş kriterlere uyan termometrelerin kalibrasyonu ITS-90'da tanımlanan sabit noktalar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu sabit noktalar galyumun erime noktasından (302,9146 K) başlar, indiyum (429,7485 K), kalay (505,078 K), çinko (692,677 K) alüminyum (933,473 K) ve gümüşün (1234,93 K) donma noktalarına kadar gider. Bu sıcaklık aralığında interpolasyon, özel referans fonksiyonu ve sapma Denklemleri belli katsayılar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu sıcaklık aralığındaki referans fonksiyon,

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left[\frac{T_{90}/K - 754,15}{481} \right]^i \quad (1.15)$$

olarak tanımlanır. Denklem (1.15)'e 0,13 mK belirsizlikle yaklaşan ters fonksiyonu ise,

$$T_{90}/K = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left[\frac{W_r(T_{90}) - 2,64}{1,64} \right]^i \quad (1.16)$$

olup, C_0 , C_i , D_0 ve D_i Tablo 1.2'de verilmiştir.

Bu ölçeğin önemli özelliği hassas ölçümlerin oda sıcaklığı civarında yapılabilmesidir. ITS-90, 273,16 K ile 302,9146 K sıcaklık aralığında ölçüm yapmayı sağlamaktadır. İstenirse bu aralık civarının üçlü noktası olan 234,3156 K kadar genişletilir ve termometrenin ölçümleri bu noktalarda ve suyun üçlü noktasında alınır.

Platin direnç termometresi 83,8058 K ile 273,16 K aralığında ölçeği oluşturmak için argon (83,8058 K), cıva (234,3156 K) ve suyun üçlü noktası (273,16 K) sabit noktaları ve aşağıdaki sapma fonksiyonu kullanılarak Denklemden a, b katsayıları tanımlayıcı sabit noktalarda yapılan ölçümlerden elde edilir.

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a(W(T_{90}) - 1) + b(W(T_{90}) - 1) \ln W(T_{90}) \quad (1.17)$$

Tablo 1.3. ITS-90 alt ara sıcaklık aralıkları ve hesaplanacak katsayılar

Sıcaklık Aralığı	Ölçüm yapılacak sabit noktalar	Hesaplanacak Katsayılar
(273 / 1234) K	<i>Ag, Al, Zn, Sn, Ga, H₂O</i>	a, b, c, d
(273 / 933) K	<i>Al, Zn, Sn, Ga, H₂O</i>	a, b, c
(273 / 692) K	<i>Zn, Sn, Ga, H₂O</i>	a, b
(273 / 505) K	<i>Sn, In, Ga, H₂O</i>	a, b
(273 / 429) K	<i>In, Ga, H₂O</i>	a
(273 / 302) K	<i>Ga, H₂O</i>	a
(234 / 302) K	<i>Ga, H₂O, Hg</i>	a, b

Termometre, 273,16 K ile 1234,93 K sıcaklık aralığında, suyun üçlü noktası (273,16 K), kalayın (505,078 K), çinkonun (692,677 K), alüminyumun (933,473 K) ve gümüşün (1234,93 K) donma noktaları ve Denklem (1.17) kullanılarak ilgili alt sıcaklık aralığına göre katsayılar hesaplanır. Alt sıcaklık aralıklarına göre ölçümü gerçekleştirilecek sabit noktalar ve hesaplanacak katsayılar Tablo 1.3'de verilmiştir.

$$W_t - W_r = a(W_t - 1) + b(W_t - 1)^2 + c(W_t - 1)^3 + d((W_{(Ag)} - (660,323)))^2 \quad (1.18)$$

1.4.4. Gümüşün donma noktası (1234,93 K)'nın üzerindeki sıcaklık ölçümleri: Planck Radyasyon Kanunu

ITS-90 ölçeği kara cisim ışıması veren gümüşün, altının ve bakırın donma noktası sabit noktalarında Planck radyasyon kanunu kullanılarak tayin edilir. Bu alandaki T_{90} değeri aşağıdaki Denklem (1.19) ile hesaplanır:

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}[T_{90}(X)]} = \frac{\exp(c_2[\lambda T_{90}(X)]^{-1}) - 1}{\exp[c_2/\lambda T_{90}] - 1} \quad (1.19)$$

Denklem (1.19)'da $T_{90}(X)$, gümüşün $T_{90}(Ag) = 1234,93$ K altının $T_{90}(Au) = 1337,33$ K veya bakırın $T_{90}(Cu) = 1357,77$ K donma noktalarından herhangi biri olabilir. $L_{\lambda}(T_{90})$ ve $L_{\lambda}[T_{90}(X)]$ siyah cismin vakumda λ dalgaboyunda ve T_{90} ile $T_{90}(X)$ sıcaklıklarındaki ışıının spektral yoğunluğudur, $c_2 = 0,014388$ m·K'dir.

1.5. Sıcaklık Ölçümlerinde Karbon Dioksitin Yeri

Önceki bölümlerde de görüldüğü gibi sıcaklık ölçümlerinin güvenilir bir şekilde yapılabilmesi için hep bir standarda, interpolasyon cihazlarına gereksinim duyulmuştur.

Karbon dioksit gazı üzerine yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde hem endüstriyel hem de bilimsel uygulamalarda karbon dioksitin özellikleri üzerine çok büyük ilgi olduğu görülmüştür. Son doksan yılda karbon dioksitin üçlü noktası sıcaklığının elde edilmesinde oldukça fazla çalışmalar olmasına rağmen yine üçlü nokta basınç ölçümleri hakkında literatürde çok fazla yayın bulunmamaktadır.

Ambrose, D. [15], 1956 yılında saf karbon dioksit gazı kullanılarak ilk termometrik sabit noktayı yapmıştır. Hazırlanan sabit nokta ile karbon dioksit üçlü nokta sıcaklığını $-56,603$ °C olarak ölçmüş olup ölçümlerinin tekrarlanabilirliği $\pm 0,002$ °C olarak beyan etmiştir. Yine aynı makalede kendi ölçümlerini Meyer ve van Dusen tarafından yapılan ölçümler ile ($-56,602$ °C $\pm 0,005$ °C) karşılaştırmıştır.

Michels ve diğerleri [16], yaptıkları çalışmada uluslararası sıcaklık ölçeğine göre direnç termometrelerinin kalibrasyonu sabit noktalar yardımı ile yapılması gerektiği fakat 0 °C'nin daha düşük sıcaklıklarda CO₂ ve argon üçlü nokta sıcaklıklarının kararlı olması nedeniyle direnç termometrelerin kalibrasyonlarında referans sıcaklık olarak kullanımını önermişlerdir.

1968 yılında kabul edilen uluslararası pratik sıcaklık ölçeği olan IPTS-68'de karbon dioksitin süblimleşme noktası ikincil referans nokta olarak verilmiştir. Fakat Fransa Metroloji Enstitüsü olan INM (National Metrology Institute)'de Hermier ve Bonnier yaptıkları çalışmalar sonrasında karbon dioksitin üçlü nokta sıcaklık değerini $216,582 \text{ K} \pm 0,2 \text{ mK}$ olarak raporlamışlardır [17].

CCT (Consultative Committee for Thermometry) Sıcaklık Ölçümleri Danışma Kurulu bünyesinde bulunan Çalışma Grubu 2'nin görevi IPTS (International Practical Temperature Scale) uluslararası pratik sıcaklık ölçeğindeki SRP (Secondary Reference Point) olarak adlandırılan ikincil referans noktaları güncellemek, genişletmek ve iyileştirmektir. Bu anlamda ilk olarak L. Crovini ve diğerleri ikincil sıcaklık referans noktalarının listesini hazırlamışlardır [18]. Listede bulunan SPR'lerin hiçbir resmi statüsü olmamasına rağmen son derece faydalı tamamlayıcı referans noktalarıdır. Bu noktalar oldukça tekrarlanabilir değerlere sahip doğru ölçümlerden elde edilmiş değerlerdir.

Blanes-Rex ve diğerleri [19] ise yaptığı çalışmada karbon dioksit üçlü noktası ölçümleri için paslanmaz çelik ve bakır malzeme kullanarak iki farklı sabit nokta hücrelerinde çok sayıda platin direnç termometresi ile ölçümlerini almışlar ve üçlü nokta sıcaklığını bakır hücrede ($216,5833 \pm 0,0003$) K ve paslanmaz çelik hücrede ise ($216,5842 \pm 0,0006$) K elde etmiştir. Sonuç olarak CO₂ üçlü nokta sıcaklık değerini $216,584 \text{ K} \pm 0,001 \text{ K}$ doğrulukla belirlemişlerdir.

1982 yılında gerçekleşen 14. CCT toplantısında, yoğun tartışmalar sonrasında, Çalışma Grubu 2'den tekrar ikincil referans noktalar listesinin hazırlanması istenmiştir. Hazırlanan listede tavsiye edilen sıcaklık değerleri ve tahmini belirsizlikleri de verilmiş ve 15. CCT toplantısında sunulmuştur. Toplantıdaki tartışmalar sonrasında hazırlanan listede küçük değişiklikler yapılmış [20] olup yayına göre karbon dioksit üçlü noktasının sıcaklık değeri ve belirsizliği sırasıyla $216,580 \text{ K}$ ve $0,001 \text{ K}$ olarak verilmiştir.

Karbon dioksit üçlü noktası sıcaklık ölçümleri hem Fransa hem de İngiltere Metroloji Enstitüleri olan INM (National Metrology Institute) ve NPL (National Physical Laboratory) Ulusal Fizik Laboratuvarı'nda devam etmektedir. İki enstitü CO₂ üçlü nokta hücrelerini CSPRT (Capsule Type Standard Platinum Resistance Thermometer) olarak isimlendirilen kapsül tipi standart platin direnç termometrelerin ölçümlerinde kullanmak üzere hücreleri hazırlamışlardır. Dolayısıyla bu hücreler kısa

ve geniş olup paslanmaz çelik malzeme kullanarak yapılmıştır [21, 22]. INM'de ise hücreyi Air Liquide firmasına ait ve safsızlığı % 99,998 olan CO₂ ile doldurmuşlar. NPL ise hücreyi, British Oxygen Company'e ait % 99,999 saflığa sahip gazla 25 bar ile doldurmuşlardır. INM ve NPL yaptıkları hücreleri birbiriyle karşılaştırmışlar ve ölçüm sonuçları oldukça uyum içerisinde olduğu görülmüştür. NPL, IPTS-68'e göre karbon dioksitin üçlü noktasını 216,5815 K sıcaklığında ve % 60 güvenilirlik seviyesinde $\pm 0,3$ mK belirsizlikle gerçekleştirmiştir. Gerçekleştirilen bu değer ITS-90 ölçeğinde 216,5913 K sıcaklık değerine karşılık gelmektedir.

Ancsin [23] yapmış olduğu çalışmada Kanada metroloji enstitüsü için kroyojenik üçlü nokta hücreleri için beş katmanlı bakır hücre, minyatür, aynı anda altı adet termometrenin yerleştirilebildiği hücre tasarımlarını, dolun sistemini hakkında bilgi vermiştir. Ayrıca bu kroyojenik hücrelerin üretici alınan saf H₂, Ne, O₂ ve Ar gazı ile doğrudan doldurulduğu ve küçük erime platoları elde edilmesine rağmen CH₄ ve CO₂ gibi çok saf olarak üreticiden temin edilemeyen gazların nasıl saflaştırıldığından bahsedilmiştir. Saflaştırma, hücrenin içindeki gaz hem sıvı hem de katı halde iken yapılmakta olup uçucu safsızlık dolun yaptıktan sonra nasıl saflaştırma işlemi yapılacağını ve sonuçları hakkında bilgi vermiştir. Hücreye yapılan CO₂ buhar alım sayısı 30 kadar tekrarlandıktan sonra daha kararlı sıcaklık ölçümleri elde edilmiştir.

R. Span ve W. Wagner [24] yapmış olduğu çalışmada üçlü nokta sıcaklığından 1100 K'e kadar ve basınç ölçümlerini de üçlü noktadaki basınç değerinden 800 MPa kadar yapmıştır. Kendisinin yapmış olduğu araştırmada CO₂ üçlü nokta sıcaklığı ve buhar basınç ölçümleri ilgili değerler sırasıyla $T_f=(216,592 \pm 0,003)$ K ve $p_f=(0,51795 \pm 0,00010)$ MPa'dır.

Uluslararası sıcaklık ölçeği 1990 (ITS-90)'nın hem IPTS-68 hem de 0,5 K ile 30 K sıcaklık aralığı için tanımlanan the Echelle Provisoire de Temperature de 1976 (EPT-76) yerini alması sonrasında tekrar SPR değerlerinin gözden geçirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Aslında bu aynı zamanda yeni sabit nokta ölçümlerine imkan vermiştir. 1989 yılında gerçekleşen 17. CCT toplantısında yine çalışma Grubu 2'den tekrar SRP'lerin gözden geçirilmesi ve SRP için tespit edilen değerlerin ITS-90'a çevrilmesi istenmiştir. 1993'deki toplantıya taslak halde çalışma sunulmuş olup, diğer üyelerin de önerileri alındıktan sonra yayınlanmıştır [25]. Bu çalışmaya göre CO₂ üçlü nokta değeri 216,592 K ve belirsizliği ise 0,001 K'dir. Bedford ve diğerleri sıcaklık ölçümlerinde CO₂ üçlü noktası sıcaklık değerini $(216,592 \pm 0,001)$ K olarak yayınlamışlar ve birinci kalite ikincil referans noktası olarak kullanılması önerilmiştir

[25]. CO₂ üçlü noktasının kararlılığı ve tekrar gerçekleştirilebilirliği sıvı banyolara göre çok iyi olması nedeniyle 216,592 K'deki sıcaklık ölçümlerinde tercih edilmektedir.

Sutton [26] ise standart platin direnç termometrelerin (SPRT) ölçümlerinde kullanılmak üzere üçlü nokta hücresi tasarlamış ve hücreyi de yük saflıkta CO₂ gazı ile doldurmuştur. Hücrenin yapımında 2 mm kalınlığında 316 SS (Stainless Steel) paslanmaz çelik malzeme kullanılması nedeniyle hücre 200 atm basınca dayanıklıdır. Hücrenin büyük bir genleşme hacmi olup, bu hacmin altında daha dar alt bir tüp içerisine de CO₂ yoğunlaştırılmıştır. Termometre giriş tüpü etrafında ise bakır bir kılıf kullanarak daha iyi termal temas ve iyi bir sıcaklık dağılımı elde edilmiştir. Hücrenin dolusunda, % 99,9998 saflığa sahip Air Product CO₂ gazı kullanılmıştır.

Yine Ahmed ve diğerleri [27], uzun gövdeli termometre olan SPRT (Standard Platinum Resistance Thermometer) standart platin direnç termometrelerin ölçümlerinde ölçüm yapmaya uygun, uzun CO₂ hücreleri kullanmıştır.

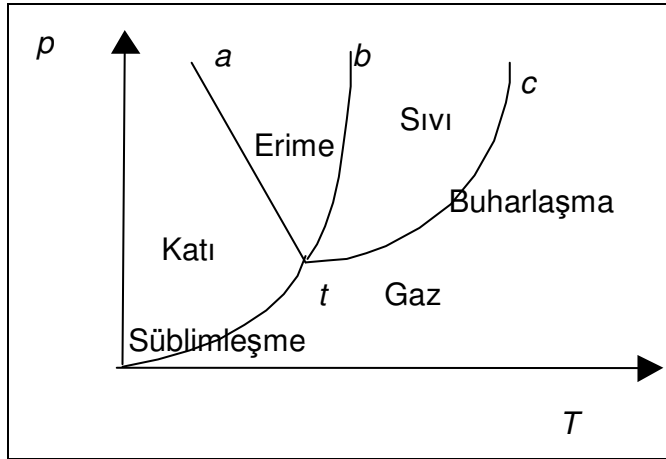
CO₂ üçlü nokta sıcaklık ve basınç ölçümleriyle ilgili çalışmaların sonuçları özet olarak Tablo 1.4'de verilmiş olup, tabloda verilen sıcaklık değerlerinde ITS-90 sıcaklık ölçeğine göre düzeltme yapılmıştır.

Tablo 1.4. Karbon dioksit üçlü noktası sıcaklık ve basınç değerleri

Kaynak	Yıl	T (K)	ΔT (K)	p (MPa)	Δp (MPa)
Ambrose	1956	216,5945	0,002		
Michels ve diğerleri	1957	216,591		0,51796	
Blanes - Rec ve diğerleri	1982	216,5945	0,001		
Pavese ve Ferri	1982	216,5915	0,002		
Bedford ve diğerleri	1984	216,5905	0,001		
Bonnier ve diğerleri	1984	216,5917	0,0002		
Span	1990	216,5915	0,003	0,51795	0,0001
Bedford ve diğerleri	1996	216,592	0,001		

2. TERMODİNAMİK HALLER VE FAZ GEÇİŞLERİ

Atomlardan oluşan maddeler düzenli olarak dizilerek belirli bir faz meydana getirirler. Maddeler belirli fiziksel koşullar altında katı, sıvı veya gaz fazında olabilirler ve maddenin basınç - sıcaklık faz denge diyagramı Şekil 2.1'de verilmiştir. Eğride katı bölgesi sıvı bölgesinden, sıvı bölgesi de gaz bölgesinden ayrılmış durumdadır. Üç bölgenin de kesiştiği nokta t noktasıdır ve bu noktaya "üçlü nokta" denir. Belirli bir sıcaklık ve basınçta, katı, sıvı ve gaz fazı birbirleri ile dengede olurlar. Şekildeki a ve b eğrileri sırasıyla donma sırasında hacmi genişleyen ve hacmi küçülen maddelerin erime eğrisi olup c noktası ise kritik noktadır. Kritik noktada sıvı - gaz denge eğrisi sona erer. c noktasından büyük değerlerde daha fazla faz dönüşümü olmaz, çünkü o noktada sadece sıvı faz mevcuttur [28].



Şekil 2.1. Saf maddenin $p - T$ faz diyagramı

Termodinamik de, faz geçişi veya faz dönüşümü [29], bir fazdan başka bir faza dönüşen sistemdir. Saf maddelerdeki sıvı-katı dönüşümün en önemli özelliklerinden biri, madde ve basıncın karakteristiği olan tek bir sıcaklıkta gerçekleşmesidir.

Birinci dereceden faz geçişleri özgül ısı içerir. Böyle bir geçiş sırasında, sistem sabit bir miktar enerjiyi ya soğurur ya da serbest bırakır. Bu işlem sırasında, ısı uygulanırken, sistemin sıcaklığı hemen hemen sabit kalır. Üçlü, donma ve erime noktalarının birinci dereceden faz geçişleri, sabit bir ısı akısı yöntemi ile bazı saf maddeler için daha kolay gerçekleştirilebilir.

2.1. Gibbs Faz Kuralı

Gibbs tarafından geliştirilen fazlar kuralı [13] belirli sistemdeki fazların denge halinde bulunması için gerekli koşulları saptar. Fazların dengesini, bileşim, sıcaklık ve basınç etkenleri etkiler. Belli bir sıcaklıkta, dengedeki saf maddenin veya bir alaşımın kompozisyonunu faz denge diyagramları gösterir. Bu nedenle faz veya fazlar en düşük serbest enerji mevcut olduğu sistemde belirir ve fazdaki herhangi bir değişiklik mutlaka serbest enerji artışı ile uyumludur. Alaşım fazlar arasındaki denge, çeşitli kısıtlamalara tabi olması termodinamiğin önemli bir yönüdür. Bu kısıtlamaların en temeli ise faz kuralı olup, sistemi rastgele etkileyen parametreler için Gibbs faz kuralı ile şu şekilde verilir:

$$f + p = c + 2 \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)'deki c sistemdeki bileşenlerinin sayısıdır ve kimyasal maddelerin sayısı ayrı ayrı değiştirilebilir. f ise serbestlik derece sayısı olup, birbirinden bağımsız olarak değiştirilebilir basınç, sıcaklık ve kompozisyon olarak parametrelerin sayısıdır. p ise dengedeki sistemde bulunan fazların sayısıdır.

Saf (metal, gaz) maddelerde sistemin sadece tek bir bileşeni olduğu için ($c = 1$), serbestlik derecesi "0" ($f = 0$) ise sadece üç faz oluşur, yani sistemin hiçbir bileşeni değişmez. Böylece tek bir sıcaklık ve basınç değerinde, Şekil 2.1'deki t noktasında, saf maddenin katı, sıvı ve gaz halleri birbirleri ile dengede olur.

2.2. Fazlararası Denge Koşulları ve Termodinamik Denge

Fazlararası denge koşulları sıcaklık, basınç ve kimyasal potansiyele bağlı olarak tanımlanır [12]. Sıcaklık, termal denge; basınç, mekanik denge; kimyasal potansiyel ise kimyasal denge koşullarını belirleyen özellikleridir. Termal denge, mekanik denge ve kimyasal denge kurulduğunda termodinamik denge kurulmuş olur.

Termal denge de sıcaklıkları T_α ve T_β olan α ve β gibi yan yana iki faz, δq kadar ısı ile sistemdeki α fazı β fazına tersinir olarak dönüşür. Termodinamiğin ikinci yasasına göre tersinir olaylarda evrendeki entropi değişimi sıfır olacağından;

$$ds = ds_\alpha + ds_\beta = \frac{-\delta q}{T_\alpha} + \frac{\delta q}{T_\beta} = 0 \text{ ve } T_\alpha = T_\beta \quad (2.2)$$

olur ve termal dengenin matematiksel tanımı ortaya çıkar. Buna göre, termal dengenin kurulabilmesi için fazların sıcaklıklarının birbirine eşit olması gerekir.

Mekanik dengede ise sabit sıcaklık ve hacimde tersinir olarak yürüyen olaylarda denge koşulu serbest iç enerji fonksiyonundaki değişiminin sıfır olması ile tanımlanır. Bu koşullarda $dT = 0$ ve $dv = 0$ olacağından denge koşulu,

$$da = -sdT - pdv = 0 \quad (2.3)$$

olur. Basınçları p_α ve p_β olan α ve β gibi yan yana iki faz olduğu sistemde sıcaklık ve toplam hacmi sabit iken α fazının hacmi sonsuz küçük ölçüde dv kadar artarken β fazının hacmi aynı ölçüde azalmış olur. Sabit sıcaklıkta bir fazın serbest iç enerjisinin hacimle değişme hızı $(\partial a / \partial v)_T = -p$ ve toplam serbest iç enerji değişimi sıfır olacağından;

$$da = p_\alpha dv - p_\beta(-dv) = 0 \text{ ve } p_\alpha = p_\beta \quad (2.4)$$

mekanik dengenin kurulabilmesi için fazların basınçlarının birbirine eşit olması gerekir.

Kimyasal denge ise sabit sıcaklık ve sabit basınçta tersinir olarak yürüyen olaylardaki denge koşulu serbest entalpi değişiminin sıfır olmasıdır. Bu koşullarda $dT = 0$ ve $dp = 0$ olacağından denge koşulunun aşağıdaki gibi olduğu kolaylıkla görülebilir.

$$dg = -sdT + vdp = 0 \quad (2.5)$$

Kimyasal potansiyelleri μ_α ve μ_β olan iki faz olan sistemde sıcaklık ve basınç sabit iken α fazından β fazına sonsuz küçük ölçüde dn kadar madde geçmiş olsun. Bu sırada α fazındaki madde miktarı dn kadar azalırken β fazındaki madde miktarı aynı ölçüde artar. Sabit sıcaklık ve basınçta serbest entalpinin madde miktarı ile değişme hızı $(\partial g / \partial n)_{T,p} = \mu$ ve olaydaki toplam serbest entalpi değişimi sıfır olacağından,

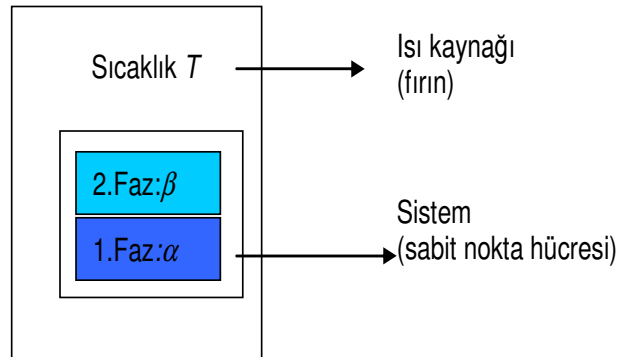
$$dg = dg_\alpha + dg_\beta = \mu_\alpha(-dn) + \mu_\beta dn = 0 \text{ ve } \mu_\alpha = \mu_\beta \quad (2.6)$$

yazılır.

2.3. Faz Dönüşüm Kinetiği

Bir sisteminin sıcaklığı değiştiği zaman atomların ısı enerjisi (hareket yeteneği) de değişir ve olanak verildiği zaman genellikle düşük enerjili kararlı denge yapısı oluşturma eğilimi gösterir. Belirli fazlardan oluşan bir denge yapısından değişik fazlardan oluşan diğer bir denge yapısına geçiş olayına “faz dönüşümü veya faz geçişi” denir. Faz dönüşümleri fiziksel bir olay olması nedeniyle atomik yapının değişmesi (atomların enerji düzeylerinin değişmesi) veya yeniden düzenlenmesi ile oluşmaktadır. Farklı fazlar, farklı aralıktaki basınç ve sıcaklıklarda meydana gelir. Bir madde belirli bir sıcaklık ve basınçta bulunduğu fazdan başka bir faza geçer. Fazın oluşum oranı, büyüklüğü ve şekli faz dönüşüm kinetiğinden etkilenir.

Faz dönüşüm kinetiğini detaylandırmak için tek tip atoma sahip saf bir maddenin iki farklı fazının olduğu sistemdeki fazlardan sıvı ve katı fazı sırasıyla α fazı ve β fazı olarak isimlendirilir [30]. Şekil 2.2'deki sistem, sabit T sıcaklığı ve p basıncında bulunan ısı kaynağına temas etmektedir ve bu sistem TÜBİTAK UME sabit nokta sistemine benzemektedir. Şekildeki ısı kaynağı sabit nokta hücresinin yerleştirildiği homojen sıcaklığa sahip bir fırın veya sıvı banyodur. p basıncında bulunan sabit nokta hücresi T sıcaklığındaki sıcaklık kaynağına yerleştirilir. Şekildeki α ve β ise sabit nokta hücresinde bulunan malzemenin faz geçişlerine karşılık gelmektedir. Küçük salınımları gözardı edildiği takdirde cismin her iki faz, T sıcaklığında ve p basıncında dengede olurlar. α fazında bulunan maddenin mol sayısı n_1 , β fazında bulunan maddenin mol sayısı n_2 olsun. Maddenin korunumu yasasından toplam mol sayısı n sabit kalacaktır.



Şekil 2.2. T sıcaklığındaki ısı kaynağı ile temas halinde bulunan iki fazlı sistem

T sıcaklığı ve p basıncındaki α fazı (veya β) tek başına ya da her iki fazda dengede bulunsun. Sistemin sıcaklığı ve basıncı sabit tutulduğu için denge şartı Gibbs serbest enerjisinin minimum olması ile sağlanır ve,

$$G_{\alpha} = G_{\beta} \quad (2.7)$$

elde edilir.

Sabit nokta, istenildiğinde tekrarlanabilir faz değişimine sahip bir sistem olduğu için faz geçişleri olmaktadır. Faz geçişleri esnasında fazlar arası denge koşulunun sağlanması gerekir. Fazlar arası denge koşulları,

$$T_{\alpha} = T_{\beta} = T, \quad p_{\alpha} = p_{\beta} = p \quad \text{ve} \quad dT_{\alpha} = dT_{\beta} = dT, \quad dp_{\alpha} = dp_{\beta} = dp \quad (2.8)$$

kullanılarak elde edilir. Şekil 2.3'den de görüldüğü gibi $T = T_e$ sıcaklığında, iki fazın serbest enerjileri $G_{\alpha} = G_{\beta}$ birbirlerine eşit olur. Yani faz dönüşümünü sağlayan serbest enerji değişimi,

$$\Delta G_{\alpha\beta} = G_{\alpha} - G_{\beta} = 0, \quad dG_{\alpha} = dG_{\beta} \quad (2.9)$$

şeklindedir [31].

$\Delta G_{\alpha\beta}$ hal değiştiren maddenin birim hacimdeki serbest enerji değişimidir. Dengedeki dönüşüm sıcaklığı olan T_e 'de $\Delta G_{\alpha\beta}$ sifıra eşit olduğundan,

$$\Delta G_{\alpha\beta} = \Delta E_{\alpha\beta} - T\Delta S_{\alpha\beta} = 0 \quad (2.10)$$

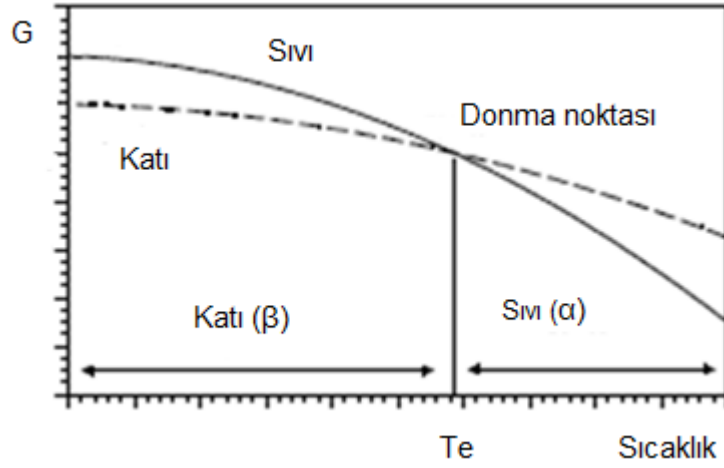
olur. Sırasıyla sistemin entropi ve entalpi değişimi olan $\Delta S_{\alpha\beta}$ ve $\Delta H_{\alpha\beta}$ sıcaklık ile çok değişmediğinden, eğer dönüşüm $T \neq T_e$ oluşmazsa, meydana çıkan serbest enerji değişimi,

$$\Delta G_{\alpha\beta} = \Delta E_{\alpha\beta} - T \left(\frac{\Delta E_{\alpha\beta}}{T_e} \right) = \Delta E_{\alpha\beta} \left(\frac{T_e - T}{T_e} \right) \quad (2.11)$$

buradan da,

$$\Delta G_{\alpha\beta} = \frac{\Delta E_{\alpha\beta} \Delta T}{T_e} \quad (2.12)$$

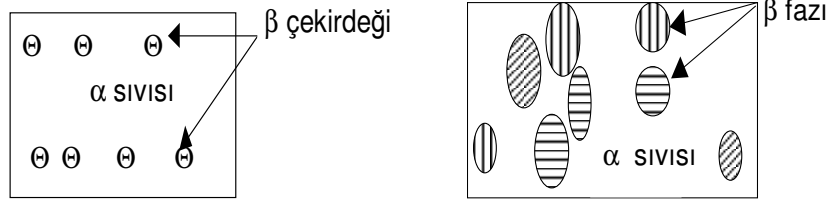
faz dönüşümü için serbest enerji değişimini veren Denklem elde edilir. Burada $\Delta T = T_e - T$ dengedeki dönüşüm sıcaklığının altındaki aşırı soğuma veya üzerindeki aşırı ısınma mertebesidir. Eğer $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü (örneğin katılaşma) sırasında sisteme hala ısı veriliyorsa $T < T_e$ sıcaklığında $\Delta E_{\alpha\beta}$ ve $\Delta G_{\alpha\beta}$ negatif olurlar. Sonuç olarak eğer sıcaklık T_e 'nin altında azalırken reaksiyonun serbest enerji değişimi de artar. $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümü (örneğin erime) olursa $T > T_e$ 'yi sağlayan bütün sıcaklıklarda sistem ısı soğuracağından $\Delta E_{\alpha\beta}$ pozitif ve $\Delta G_{\alpha\beta}$ negatif olur.



Şekil 2.3. Sabit p basıncında, Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi [32]

Sistemin sıcaklığı $T > T_e$ 'den $T < T_e$ 'ye düşülürse katı faz ($\Delta G_{\alpha\beta} < 0$) kendiliğinden oluşmaya başlar. Donma sıcaklığında iki fazda aynı serbest enerjiye sahip olduğu zaman katı-sıvı faz dengesi oluşur, çünkü fazlar bu sıcaklıkta termodinamik dengedirler. Katı faz oluşurken sıvı fazın yerini almaya başlaması aniden gerçekleşemez. α fazının oluşması için β örgüsündeki atomların kendilerini normal pozisyonlarında sıralamaları ve yeniden yerel atomik düzenlemeleri gerekir. α fazının bütünüyle dönüşümünün aniden meydana gelmesinin iki sebebi vardır. Birincisi bütün atomların kendilerini aynı zamanda düzenlemeleri olasılığının oldukça küçük olmasıdır. Gerçekte ise T_e sıcaklığının altındaki sıcaklıkta dahi β parçacıklarının oluşmasını engelleyen serbest enerji bariyeri vardır. İkincisi ise

atomik düzenlemenin difüzyon ile kontrol edilmesidir. Bu da β fazının oluşması zamana bağlı demektir. Bu açıdan $\alpha \rightarrow \beta$ fazına dönüşümünü iki basamağa ayırabiliriz. Bunlar α fazı içinde küçük β çekirdeğinin oluştuğu “çekirdeklenme” işlemi ve oluşan çekirdeğin büyümesi Şekil 2.4’de görülmektedir.



Şekil 2.4. Sıvı α fazı içindeki β fazının çekirdeklenmesi ve büyümesi

2.3.1. Aşırı soğuma ve çekirdeklenme

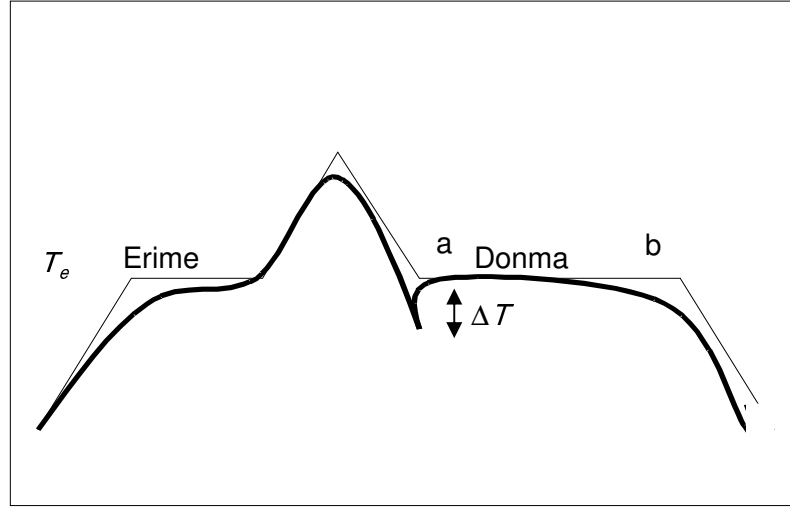
Sıvı faz içindeki atomlar, örgü yapısı ile tanımlanmış yerlerinde bulunmayıp büyük ölçüde düzensiz haldedirler ve sürekli olarak hareket ederler. Soğuma sırasında ısının uzaklaştırılması ile sıvı fazın enerjisi giderek azalır. Böylece belirli bir sıcaklığa inildiğinde, “kristalleşme merkezi” veya “çekirdek” denen bir takım düzenli atom grupları oluşmaya başlar ve sıvı fazın diğer atomları zamanla bunlara eklenir. Dolayısıyla katılaşma, “aşırı soğuma, çekirdek oluşumu ve kristal yani çekirdek büyümesi” şeklinde üç aşamaya ayrılabilir.

Oluşan çekirdeklerin buldukları katı fazda kararlılıkları korumaları yani tekrar erimemeleri ancak yeterli bir büyüklüğe ulaşmış olmalarına bağlıdır. Bu durum serbest enerji yardımı ile açıklanabilir. Herhangi bir olayın kendiliğinden devam etmesi için bu olayla ilgili serbest enerjinin azalması gerekir. Sıvı faz içindeki katı parçacıkların oluşması sırasında, katı durum sıvıya göre daha az enerjili olduğundan kristalleşme ısı açığa çıkar.

Böylece serbest enerji bir yandan azalma, diğer bir yandan da yaratılan yeni yüzeylerden dolayı artma eğilimindedir. Bu (-) ve (+) işaretli enerji değişimleri birincisi daha kuvvetli olmak üzere çekirdek yarıçapı (r) ile büyüdüğünden, her ikisinin toplamı kritik bir r^* için maksimum değere yani aktivasyon enerjisine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Özet olarak olayın devam edebilmesi yani çekirdeğin tekrar erimeden kristal büyüme aşamasına geçebilmesi için en az r^*

kritik yarıçapına sahip olması veya diğer bir deyişle söz konusu duruma karşılık olan aktivasyon enerjisinin sağlanmış olması gerekir.

İçinde daha önceden oluşmuş çekirdek bulunmayan ideal ve homojen bir sıvı fazda kararlı çekirdeklenmeye ilişkin aktivasyon enerjisi, eriyiğin enerji içeriğinden karşılanır. Bu nedenle homojen çekirdek oluşumu (öz çekirdeklenme) için Şekil 2.5'de görülen ΔT kadar aşırı soğuma gereklidir.



Şekil 2.5. Aşırı soğuma, donma ve erime platosu

Aşırı soğuma, sıvı içerisinde yüzey oluşumu için gerekli olup, miktarı ise katı ve sıvının yüzey enerjisi ile serbest enerjilerine bağlıdır. Bunun nedeni de yüksek yüzey enerjisi ile düşük serbest enerji arasındaki farkın aşırı soğumayı oluşturmasıdır. Sıvı, yeni bir yüzey oluşturana kadar enerji vermek zorundadır. Yani aşırı soğuma, sıvının sıcaklığının donma olmaksızın donma sıcaklığının altına ΔT kadar soğutulması işlemidir. Sıvı faz katılaşmaya T_e sıcaklığında değil, ancak $T - T_e = \Delta T$ sıcaklığında başlayabilir.

Şekil 2.5'deki eğrinin "a" noktası çekirdek oluşumunun, yani kristalleşmenin başlangıcını göstermektedir. Açığa çıkan kristalleşme ısısı nedeniyle sıcaklık erime sıcaklığına kadar artar. Daha sonra T_e sıcaklığı sabit kalarak katılaşma devam eder ve "b" noktasında sona erer. Çok hızlı bir soğutma sırasında uzaklaştırılan ısı, kristalleşme ısısından daha büyük olabilir. Bu durumda eriyik daha düşük bir sıcaklıkta T_e katılaşır.

Çekirdekler oluşmaya başladıklarında oldukça (10 \AA kadar) küçüktürler. α fazında β çekirdeği oluştuğunda α ve β fazları arasında ara yüzey oluşur. Çekirdeğin

yüzey alanının oluşması için gerekli olan enerjinin pozitif olması gerekir. Bu yüzey serbest enerjisi, küçük çekirdeğin oluşmasında bariyer gibi davranır. Yüzey etkisini hesaba katarak çekirdeklerin oluşması için gerekli olan serbest enerji değişimi,

$$\Delta G_{toplam} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{\alpha\beta} + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.13)$$

şeklindedir. İlk terim çekirdeğin oluşumunda gerekli olan bulk serbest enerji değişimidir ve değeri $T < T_e$ 'de negatiftir. İkinci terim ise pozitif yüzey enerji değişimidir. Bu terim sürecin devam etmesini engelleyen kısımdır. Negatif $\Delta G_{\alpha\beta}$ katılaşmanın meydana gelmesini sağlar ve toplam serbest enerji değişimi r^* 'da maksimum değerini alır.

Sıvı içinde küçük atom demetleri bulunmaktadır. Bu demetler potansiyel çekirdekler olarak düşünülür. Termal salınımlar sonucunda bu demetler atomlarını kaybederler ve kazanırlar. Çekirdeklenme olayı, bu demetlerin atomlarını kaybetmesinden çok kazanması sırasında meydana gelir. Sonunda yarıçapı r olan n tane atom çekirdeği ile bir atomun birleşmesi ile yarıçapı $r + \Delta r$ olan $n + 1$ tane atomun çekirdeği oluşur. Bu oluşumdaki serbest enerji değişimi negatif ise, çekirdeklenme oluşmaya başlar. Yarıçap, kritik yarıçaptan büyükse ($r > r^*$), negatif serbest enerji değişimi vardır. Bu da r^* 'ın üzerinde çekirdeğin büyümesi serbest enerjii düşürdüğünü gösterir.

Eğer çekirdeğin yarıçapı, kritik çekirdek yarıçapından (r^*) küçükse, yani $r < r^*$, Denklem (2.12)'deki yüzey terimi baskın gelir ve ΔG_{toplam} artan r ile artar. Eğer $r > r^*$ ise, hacim terimi baskın olur ve r yarıçapı artarken ΔG_{toplam} azalır. Bu da β çekirdeğin oluşması sırasında sistemde serbest enerji bariyeri olduğunu gösterir. Serbest enerji azalırken β çekirdeği büyümeye başlamadan önce çekirdek yarıçapı kritik yarıçaptan ($r > r^*$) büyük olması gerekir. Eğer herhangi bir β çekirdeğinin yarıçapı kritik yarıçaptan ($r < r^*$) küçük ise T sıcaklığı T_e 'den düşük olsa dahi α sıvısı içinde tekrar ergiyebilir.

Ortamda β çekirdeklerinin oluşması için enerji bariyeri vardır. Kararlı β parçacığı oluşturmak için sisteme bir şekilde enerji vermek gerekir. Bu enerji sisteme termal enerji şeklinde sağlanmalıdır. ΔG^* , kararlı çekirdek oluşturmak ($r > r^*$) için gerekli

olan kritik enerji olsun, s ise çekirdek oluşumu için uygun yer sayısı olsun. Oluşan çekirdeklerdeki artan enerjisi yok etmek için çeşitli yollarla yerine yerleştirilen çekirdekten elde edilen entropi kullanılır. Buradan verilen herhangi bir sıcaklıktaki çekirdek sayısı Denklem (2.14) ile bulunur.

$$n^* = s \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.14)$$

$r = r^*$ 'da, ΔG_{toplam} , ΔG^* en büyük değerini alır. r^* ise ΔG_{toplam} 'nin r 'ye göre türevi alınıp sıfıra eşitlenerek bulunur.

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)\Delta G_{\alpha\beta} + \frac{d}{dr}(4\pi r^2)\gamma = 0 \quad \text{ve } r = r^*$$

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_{\alpha\beta}} \quad (2.15)$$

olur. Denklem (2.12)'de verilen $\Delta G_{\alpha\beta}$ yerine konulunca

$$r^* = \frac{-2\gamma T_E}{\Delta E_{\alpha\beta} \Delta T} \quad (2.16)$$

olarak bulunur.

r^* 'ın değeri ise oldukça küçüktür. r^* tanımı kullanılarak,

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi\gamma^3 T_E^2}{3\Delta E_v^2 \Delta T^2} \quad (2.17)$$

olarak elde edilir.

Çekirdek, atomların difüzyon hareketleri ile oluşurken, kararlı çekirdeklerin oluşumunda iki önemli termal aktivasyon basamağı vardır. İlk olarak, çekirdeklenme oluşumuna eşlik eden sadece bulk ve yüzey serbest enerji değişiminden oluşan ΔG^* bariyer enerjisi aşılmalıdır. Bundan başka atomlar difüzyon olup sonra kendilerini çekirdek oluşturmak için yeniden düzenlenirler. Bunun için çekirdeklenme oranı olan N^* , sadece çekirdek sayısına bağlı değil $\left[\exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)\right]$ aynı zamanda da atomların

difüz edebilmelerine $\left[\propto \exp \left(\frac{-\Delta E_D}{kT} \right) \right]$ bağlıdır. Burada ΔE_D difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisidir. Bundan dolayı,

$$N \propto \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{kT} \right) \exp \left(\frac{-\Delta E_D}{kT} \right) \quad (2.18)$$

olur. Sıcaklık ile çekirdeklenme oranı arasındaki değişim ise T_e sıcaklığının hemen altındaki sıcaklıklarda difüzyon oranı oldukça hızlı, fakat eğer aşırı soğuma sıcaklığı ($T_e - T = \Delta T$) küçük olursa Denklem (2.18)'deki ΔG^* büyük olacaktır. Çok düşük sıcaklıklarda ise ΔT oldukça büyük olacağından ΔG^* 'nin değeri küçük olacaktır; ancak difüzyon oranının çok yavaş olmasından ve atomların çok fazla hareket etmeyerek çekirdek oluşturmamasından dolayı N^* yine düşük olur. Difüzyon oranının oldukça hızlı ve ΔG^* 'in çok büyük olduğu orta sıcaklıklarda N^* maksimum olur. Bu maksimum N^* sadece T_e sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda oluşur.

2.3.2. Çekirdeğin büyümesi

Yarıçapı $r > r^*$ olan kararlı çekirdeğin büyümesi, atomların hareket edebilme ve kendilerini çekirdeğe bağlayabilme oranı olan büyüme oranı ile belirlenir [37]. Çünkü bu oluşum atomların hareketlenmelerini gerektirdiği için büyüme oranı difüzyon kontrollüdür. Ficks'in 1. Yasasına göre, atomların çekirdeğe doğru difüzyon hareketlerini etkileyen iki etken vardır:

- Dönüşüm için gerekli olan serbest enerji değişimidir. Serbest enerji değişimi aşırı soğuma miktarı olup ve ΔT ile orantılıdır.
- Atomların difüzyon katsayısı $\left[T_e \cdot \exp \left(\frac{-\Delta E_D}{kT} \right) \right]$ ile doğru orantılıdır. Buna göre büyüme oranı sıcaklığa üstel bir fonksiyonla bağlıdır.

T_e sıcaklığı civarında, serbest enerji değişimi küçük olduğu için büyüme oranı düşüktür. Çok düşük sıcaklıklarda ise difüzyon katsayısı küçüktür. Orta sıcaklıklarda ise maksimum büyüme oranı olduğu görülmektedir. Difüzyon oranının, serbest enerji değişiminden çok daha fazla sıcaklığa duyarlı olmasından dolayı yüksek sıcaklıklarda maksimum büyüme oranı meydana gelir.

Toplam dönüşüm oranı, hem çekirdeklenme oranına hem de büyüme oranına bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda ve denge sıcaklığının hemen altındaki sıcaklıklarda, toplam dönüşüm oranı küçüktür. Dönüşüm oranının küçük olmasının nedeni çekirdeklenme ve büyüme oranlarının bu sıcaklıklarda düşük olmasıdır [31].

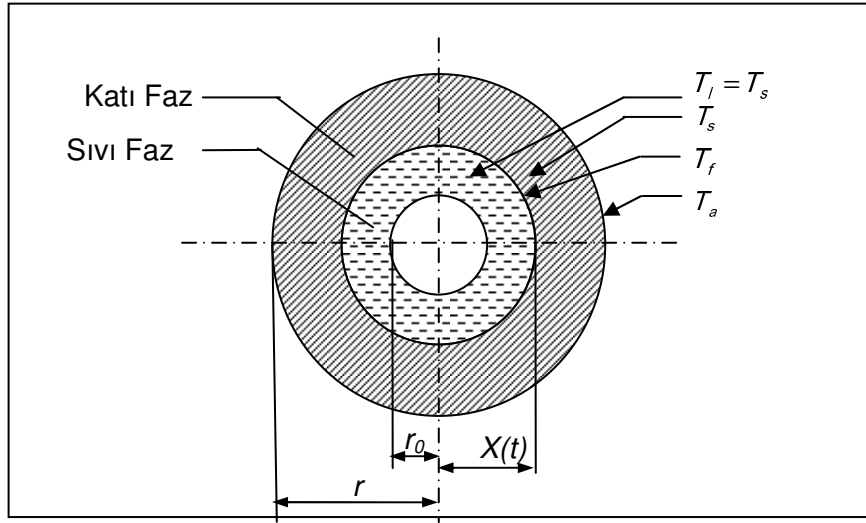
2.4. Katı–Sıvı Faz Geçişinin Oluşturulması

Sıcaklık ölçümleri için en üst ölçüm standardı, bir ölçüm cihazı olmayıp bir fiziksel olay olup, belli saf malzemelerin donma, erime ve üçlü noktalarıdır. Saf malzemelerin donma (veya erime) ve üçlü nokta faz geçişlerinin elde edildiği düzenekler metroloji dünyasında sabit noktalar olarak adlandırılmakta ve sabit noktada hücrelerinde kullanılan maddenin katı–sıvı faz geçişleri esnasında belli bir termodinamik denge sıcaklığına sahip olması gerekir. Bu nedenle sözü edilen faz geçişleri, sabit basınç altında elde edilen donma, erime ve üçlü nokta sıcaklıkları referans olarak kullanılmaktadır. Sabit noktalar istenildiğinde tekrarlanabilir faz değişimine sahip bir sistem olması nedeniyle faz geçişleri farklı saf maddelerin davranışları hakkında fikirler verir. Dolayısıyla ısı kaynağı olarak fırın/banyo kullanılarak homojen bir sıcaklıkta sabit akı veya adyabatik yöntem ile faz geçişleri elde edilir.

Sabit noktadaki katı - sıvı ara yüzünün oluşumu ve gelişimi ile ilgili teorik analiz [33, 34]'de verilmiştir. Bu teorik analiz aşağıdaki koşullar olduğu sürece çalışır. Bunlar;

- İki boyutta çalışma
- Mükemmel radyal simetride çalışmadır.

Sıcaklık ölçümlerinde kullanılan termometrenin geometrisi nedeniyle, sabit nokta hücreleri genellikle silindirik geometriye sahiptir. Analiz çalışması Şekil 2.6'da gösterildiği gibi dairesel kesitli silindirik hücreye yapılmıştır.



Şekil 2.6. Silindirik hücrenin kesit alanı [33]

Yukarıdaki şekilde verilen kısaltmaların açıklamaları Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1.Şekil 2.6’daki kısaltmalara ait açıklamalar

Kısaltma	Açıklamalar
T_a	R dış yarıçapına sahip hücrenin dış duvar sıcaklığı
T_f	Katı-sıvı arayüzdeki sıcaklık
T_s	Katı fazın sıcaklığı
T_l	Sıvı fazın sıcaklığı (T_f donma sıcaklığına eşittir.)
r	Hücrenin dış yarıçapı
r_0	Termometre kuyusunun yarıçapı
$X(t)$	Hücrenin merkezinden katı - sıvı arayüz arasındaki mesafe

Saf madde içeren hücre sıvı halde olsun ve donma için daha düşük bir sıcaklığa sahip bir ortama yerleştirilsin. Aşırı soğuma ihmal edildiğinde, mükemmel bir silindirik geometride katı faz, donma sıcaklığı T_f daha düşük olan, T_a duvar sıcaklığı alınarak yapılır. $(T_a - T_f)$ farkı hücre ve ara yüz merkezi arasında termal iletkenlik (λ), katı haldeki maddenin ve aradaki $X(t)$ mesafesinin fonksiyonudur. $X(t)$, L özgül ısısına, faz değişimine ve ρ yoğunluğa bağlıdır.

Sıvı faz sıcaklığı aynı ve hücre merkezine yerleştirilen termometrenin tam olarak ara yüz sıcaklığında olduğunu varsayarsak, katılaşma süresi boyunca termometrenin gösterdiği sıcaklık sabittir.

Bu nedenle, t_f donma plato süresini ve T_a dış duvar sıcaklığının zamanla kayması etkisini tahmin etmek teorik olarak mümkündür. Silindirik koordinatlarda ısı yayılımı genel Denklemi şu şekilde verilmiştir:

$$\frac{\partial T}{\partial t}(r,t) = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}(r,t) + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r}(r,t) \right] \quad (2.19)$$

Burada, $\alpha = \lambda / C\rho$ katı fazın termal yayılım katsayısıdır.

Sınır koşullar ise;

- $T(X,t) = T_f = \text{sabit}$
- $T(r,t) = T_a = \text{sabit}$
- $\lambda [\partial T / \partial r] dt = L\rho dX$

olduğu takdirde Denklem (2.19)'da (a) ve (b) sınır koşulları kullanılarak yeniden çözüldüğünde yeniden çözüldüğünde $T(r,t)$,

$$T(r,t) = - \frac{(T_f - T_a) \ln r + T_a X(t) - T_f \ln r}{\ln \frac{r}{X}} \quad (2.20)$$

olarak elde edilir. Son (c) koşul dikkate alındığında ise;

$$- \lambda \frac{(T_f - T_a)}{X \ln \frac{r}{X}} dt = L\rho dX \quad (2.21)$$

ve elde edilen Denklem (2.21)'in integrali alındığında,

$$t_f = \frac{L\rho}{\lambda} \frac{1}{(T_f - T_a)} \left[\frac{1}{4} (r^2 - r_0^2) - \frac{r_0^2}{2} \ln \frac{r}{r_0} \right] \quad (2.22)$$

elde edilir. Eğer hücrenin yerleştirildiği sıcaklık kaynağındaki salınımı nedeniyle T_a sıcaklığı sabit değilse, t_f 'nin T_a ile değişimi;

$$\frac{dt_f}{dT_a} = \frac{L\rho}{\lambda} \cdot \frac{1}{(T_f - T_a)^2} \left[\frac{1}{4}(R^2 - R_0^2) - \frac{R_0^2}{2} \ln \frac{R}{R_0} \right] \quad (2.23)$$

olarak elde edilir. Denklem (2.23)'ün köşeli parantez bulunan kısımdaki terim muhafaza kabının yani kullanılan kriyostat veya fırının türü, hücre geometrisi bağlı olarak yapılan deneysel koşullar tarafından tespit edilir. Bu nedenle, dt_f / dT_a değer ve $L\rho / \lambda$ miktarı ne kadar yüksekse, T_a sıcaklığının donma plato süresine etkisi o kadar yüksektir. Bu $L\rho / \lambda$ terimi, sürekli akış yöntemi ile sabit nokta sıcaklığı için kullanılacak maddenin yeteneğini sınıflandırmada kullanılan bir kriterdir. Terim ne kadar küçükse, çok fazla sürekli akış oluşması nedeniyle termal etkileri nedeniyle sıcaklık hata daha az olacaktır.

2.5. Safsızlığın Etkisi

Sabit nokta gerçekleştiriminde en önemli belirsizlik kaynaklarından biri de safsızlık etkisidir [36]. Sabit noktada kullanılan malzemede ki safsızlığın kimyasal analizlerde ki tespit sınırının ve doğruluğundaki iyileşmeler safsızlığın etkisini tespit etmekte kullanılmakta olup, bazı safsızlıklar için düzeltme yapmak mümkündür. Bu da hem gerçekleştirme tekniği hem de belirsizlik analizi üzerinde önemli bir etkisi olmuştur.

Farklı elementlerin karıştırıldığı zaman onlar basit solüsyonlardan bir çok ayırt bileşikleri içeren çok fazlı sistemleri karışımlar sistemine kadar geniş karışımlar oluşturmak için değişen oranlarda kimyasal olarak birleştirilebilir. Ancak sabit nokta malzemesi yeterince safsa, başka aşamaları oluşumunu mümkün değildir ve bu nedenle sabit noktalar içinde safsızlıklar genellikle basit solüsyonun bağımsız bileşenler olarak görülür ve modellenmenin temelidir.

İki madde birlikte karıştırıldığında, mevcut mikroskobik hallerin sayısı yani entropi arttığında her iki maddenin de atomlar veya moleküller için kullanılabilir toplam hacmi artar. Sabit nokta maddesi içinde ki yabancı maddelerin mevcudiyeti dolayısıyla katı ve sıvı fazlarının entropisini ve katı ve sıvı fazların termodinamik potansiyelleri aynı olduğunda sıcaklığı değiştirir [32].

Her iki fazda kirliliğe bağlı seyreltme için entropi artışı ise,

$$\Delta S = -R(X \ln X + X_{saf} \ln X_{saf}) \quad (2.24)$$

X sabit bir noktaya maddesinin mol fraksiyonu, X_{saf} safsızlık mol fraksiyonu ve R gazı sabitidir. İlk terim, sabit nokta maddesinin ($X < 1$ ise entropi artar) seyreltmesi nedeniyle entropide artışa ve ikinci terim ise safsızlıkların seyreltmesinden kaynaklanmaktadır. Tipik bir sabit nokta da, kirlilik konsantrasyonu çok düşük olduğunda Denklem (2.24)'deki ikinci terim ihmal edilebilir. Bu da entropideki artışın sadece sabit nokta maddesinin mol fraksiyonu bağlı olmasındandır. Bu safsızlıkların kimyasal özellikleri sabit noktası sıcaklığına üzerinde doğrudan etkisi vardır: bütün bu konularda onlar sabit nokta madde içinde seyreltme derecesidir. X , bire çok yakın olduğu için ayrıca entropi artışı yani Denklem (2.24) ifadesi,

$$RX \ln X = R \ln (1 - X_{saf}) = -RX_{saf} \quad (2.25)$$

olarak daha basitleştirilmiş olur. Safsızlık ile donma sıcaklığı, $T_{f,saf}$ artı katı ve sıvı fazlarının her ikisi için de artan entropiye sahip eşit termodinamik potansiyeller tarafından belirlenebilir;

$$H_{\beta} - T_{f,saf}(S_{\beta} + RX_{saf,\beta}) = H_{\alpha} - T_{f,saf}(S_{\alpha} + RX_{saf,\alpha}) \quad (2.26)$$

ve dolayısıyla, bu nedenle sıcaklık değişimi küçüktür ve füzyon entalpi, yabancı maddelerin varlığında (yeterince düşük bir safsızlık konsantrasyonu ve ihmal edilebilir bir sıcaklık değişimi için de geçerli olan) aynıdır.

$$T_{f,saf} = T_f + \frac{RT_f^2}{\Delta H_f}(X_{saf,\beta} - X_{saf,\alpha}) \quad (2.27)$$

Denklem (2.27)'de $A = RT_f^2 / \Delta H_f$ kroskopik sabiti olup, Denklem Van't Hoff ilişkisinin birçok varyasyonundan biridir. Denklem (2.27)'in önemli bir sonucu safsızlıklar hem donma nokta sıcaklığını artırır hem de düşürebilir. Bu aynı zamanda Şekil 3.3'den de görülebilir, iki fazdan hangisinin entropisi artarsa ilgili eğrileri düşürecektir. Bu nedenle, sıvı fazın seyreltmesi donma noktasının düşmesine neden olur ve katı fazın seyreltmesi de donma noktasının yükselmesine neden olur.

Sıvı fazdaki safsızlık, mol fraksiyonu cinsinden Denklem (2.27) ile ifade edilebilir:

$$T_{f,i} = T_f + A(k_0 - 1)X_{saf,\alpha} = T_f + m_\alpha X_{saf,\alpha} \quad (2.28)$$

veya katı faz içinde safsızlıklar mol fraksiyonu bakımından,

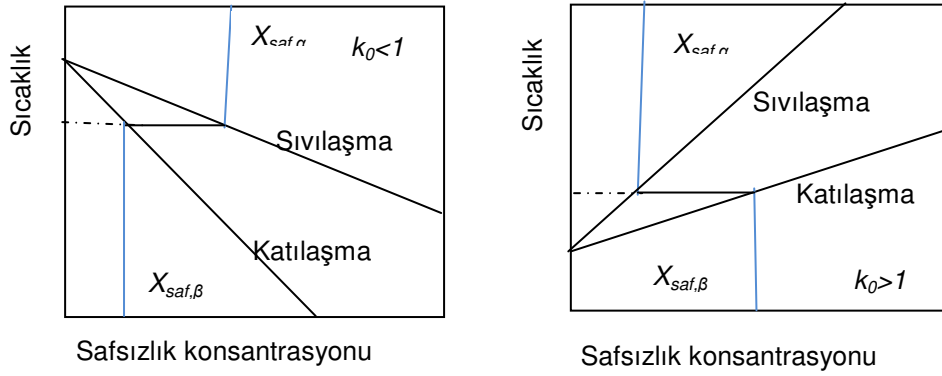
$$T_{f,i} = T_f + A \frac{(k_0 - 1)}{k_0} X_{saf,\beta} = T_f + m_\beta X_{saf,\beta} \quad (2.29)$$

$k_0 = X_{saf,\beta} / X_{saf,\alpha}$ safsızlık (segregasyon katsayısı veya bölüm katsayısı ve izotop kirleri uygulandığında da fraksiyon katsayısı denir) için denge dağılımı katsayısıdır. m_β ve m_α parametreleri yani eğimleri, safsızlık konsantrasyonu ile donma sıcaklığı değişimi veren duyarlılık katsayılarıdır.

Sabit noktalar, düşük konsantrasyonlarda tek bir yabancı madde ile gözlenen davranışı Şekil 2.7'de gösterildiği gibi basit ikili faz diyagramları biri tarafından açıklanmıştır. Şekillerde ısıtma ile erime başlangıcı olan erime sıcaklığını ve soğuma ile donmanın başlangıcı olan katılma sıcaklığı karşın safsızlık konsantrasyonu verilmiştir. Yeterince düşük konsantrasyonlarda, erime ve katılma doğrusaldır ve Denklem (2.28) ve (2.29) tarafından sırasıyla tarif edilmiştir. İki ifade aynı ilişkiyi farklı bileşenler ile vermiş oldukları için, eşitlenebilir ve dolayısıyla, eğimlerin oranı $k_0 = m_\alpha / m_\beta = X_{saf,\beta} / X_{saf,\alpha}$ dağıtım katsayısı ile verilir. Eğimler, her iki fazda da safsızlıkların çözünürlüğünün bağımsız olan $1/m_\beta - 1/m_\alpha = 1/A$ ilişkisi ile sınırlanır.

Donma işlemi esnasında içinde konsantrasyonu $X_{saf,\alpha}$ safsızlığı olan erimiş halde bir sabit nokta yavaş soğumaya tabi olduğu ve soğudukça sıcaklık en sonunda erime sıcaklığının az miktarda altına düşer ve çok küçük katılar oluşur. Sıvılaşma üzerindeki sıcaklıklarda malzemenin tümü sıvı; katılma sıcaklığı altında malzemenin tümü katı olup, katılma ve sıvılaşma arasında katı ve sıvı aynı anda dengededir.

Denge şartları altında, katılma ve sıvılaşma sıcaklıkları Şekil 2.8'de yatay çizgiler ile gösterildiği gibi aynı olmalıdır. Katı ve sıvı içinde yabancı madde konsantrasyonunun oranı dağılımı katsayısı eşitse bu doğru olabilir.



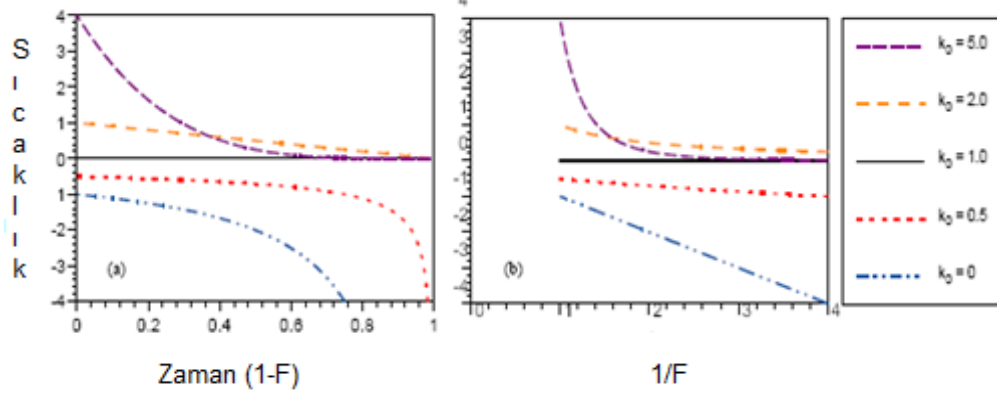
Şekil 2.7. Düşük konsantrasyondaki safsızlıkların ikili faz diyagramları [8]

Sonuç olarak donma ilerledikçe, katı sıvı içindekinden farklı bir safsızlık konsantrasyonu oluşturacak. Katı ve sıvı fazlar arasındaki safsızlıkların ayrılığı (segregasyonu) kalan sıvı içinde safsızlıkların konsantrasyonlarını artmasına ($k_0 < 1$) veya azalmasına ($k_0 > 1$) neden olur. Bu da sırayla sıvı kalıntısı için sıvılaşma sıcaklığının değişmesine neden olur. Safsızlıklar sıvı kalıntısı içinde düzgün dağıtılmışsa ve katı içinde herhangi bir difüzyon yoksa o zaman kalıntı sıvının sıvılaşma sıcaklığı maddenin erime oranı (F) ile değişir ($0 < F < 1.0$):

$$T_{f,saf}(F) \approx T_f + AX_{saf,\alpha}(k_0 - 1)F^{k_0-1} \quad (2.30)$$

Muntazam şekilde erimiş sabit nokta madde aracılığıyla dağılmış olması nedeniyle $X_{saf,\alpha}$ safsızlığın başlangıç konsantrasyonudur. Safsızlığın etkilerini göstermek için farklı k_0 değerleri için $(k_0 - 1)F^{k_0-1}$ faktörü Şekil 2.8'de verilmiştir.

0'dan çok büyük değerleri mümkün olan k_0 değerlerinin sürekli aralığında, donma noktası davranışının iki farklı aileleri vardır. Safsızlıklar katı içinde daha az çözüldüğü $k_0 < 1$, en yaygın olan durumdur ve bu safsızlıklar donma noktasını düşürür.



Şekil 2.8. Farklı dağılım katsayıları için sabit noktaların ideal donma eğrileri [32]

$k_0 = 0$ özel durumunda ise safsızlıklar katıda tamamen çözünmez. Denklem (2.30), daha sonra donma noktasının düşmesi için Raoult yasası olarak basitleşir [35] ve gözlenen sabit nokta sıcaklığı sıvı oranı ile değişimi,

$$T_{f,saf}(F) = T_f - AX_{saf,\alpha} \frac{1}{F} (k_0 - 1) \quad (2.31)$$

ile elde edilir.

$k_0 = 0$ için safsızlıkları olan sistemler için, sıcaklığa karşın $1/F$ grafiği doğrudan safsızlık konsantrasyonunu belirlenmesinde (bakınız Şekil 2.8.b) ve grafiğin $1/F = 0$ 'ye ekstrapolasyonu ile T_f belirlemek için kullanılabilir. Uygulamada, bir sabit nokta birkaç safsızlık yani $k_0 = 0$ olması oldukça düşük bir olasılıktır ve böylece Denklem (2.31) sabit noktalar için en iyi yaklaşımdır ve diğerleri için oldukça yanıltıcıdır. Denklem (2.31) ile farklı k_0 değerleri ile çok farklı kirlilikler ile gözlenen sabit nokta donma eğrisi elde edildiğinde, uygun sıcaklık artışı ve azalmasına karışmaya sebep olacaktır çünkü k_0 ve $1/k_0$ dağıtım katsayıları olan safsızlıklar aynı eğimleri olan donma eğrileri ile sağlanır [36, 37]. Şekil 2.8'deki ikinci rejim olan $k_0 > 1$ ise gözlemlenen sıcaklığın her zaman yüksek olduğu safsızlıklar içindir. Şekil 2.8 (a) eğrileri asimetri incelendiğinde; büyük k_0 değerleri ile safsızlıklar donma eğrisinin başında büyük bir etkiye sahip iken düşük k_0 değerlerinde safsızlıklar donma eğrilerinin sonunda büyük bir etkiye sahiptir.

2.6. Safsızlık İçeriğini Tahmin Etme Yöntemleri

Sabit nokta hücresinde bulunan maddedeki safsızlıklardan kaynaklanan değeri tahmin etmek ve kontrol etmek için çeşitli analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Kimyasal deneylere dayalı yöntemler, erime eğrisinin eğimi ve hücreler arası karşılaştırmalar gibi termal analiz ile desteklenmiş birincil yöntem olarak tavsiye edilir. Karşılaştırmalara dayanarak belirsizliklerin tahmini özellikle hücrelerin hazırlanması sırasında kirlenmeyi kontrol etmek için bir doğrulama aracı olması yararlıdır.

Sabit nokta sıcaklığına safsızlığın etkisi konusunda çok fazla çalışmalar yapılmıştır. Safsızlığın sıcaklığa olan etkisi konusunda yapılan çalışmalar incelendiğinde, McLaren ve Murdock [38-40] tarafından yapılan çalışmalarda sabit nokta hücrelerinde meydana gelen donma ve erime eğrileri fiziksel süreçleri tanımlamışlardır. Sabit nokta hücrelerinde donma arayüz geometrisi ve belirli safsızlıkların erime ve donma eğrileri duyarlılığını incelemişler. Ayrıca yeterince saf kalay ve çinko metalleri kullanarak "Raoult kanunu analizi" ve "hızlı ve yavaş donma sonrasındaki erime eğrilerini" incelemişlerdir.

Lee ve diğerleri [41] % 99,9999, % 99,999 ve % 99,99 gibi farklı farklı nominal safsızlığa sahip indiyum kullanarak erime ve donma üzerine etkisini çalışmış ve safsızlığın sıcaklığa olan etkisini incelemiştir. En saf malzeme ile hızlı ve yavaş donma sonrasında elde edilene erime eğrilerinin daha dar olduğunu tespit etmişler.

Ancsin [42] bilinen miktarlarda farklı kirlilik ekleyerek saf kalayın erime/donma eğrilerine etkisini incelemiştir. Araştırmalar sıvılaştırma ötektiklerin tekrarlanabilirliği hassas termometre için gerekli olan hassasiyetten daha zayıf olduğunu göstermiştir.

Özellikle Sıcaklık Danışma Kurulunda safsızlığın sıcaklığa etkisini tartışılmaktadır. Fellmuth [43], Raoult's yasasını kullanarak safsızlığın tespit edilmesinde yapılan hatalar üzerine çalışma yapmıştır. Ayrıca Strouse [37] ise argon üçlü noktası ile gümüş donma noktası arasında bulunan sabit noktalar için Amerika Bileşik Devletleri Metroloji Enstitüsü'nün kullandığı farklı bağımsız metotlar kirlilik analizi yapmıştır.

Hill ve Rudtsch [44] termometrik sabit nokta malzemelerin iyi sertifikalı referans malzemeler olarak kabul edilebilir olup olmadığı ve ayrıca sıcaklık sabit noktalarının kimyasal metroloji alanı ile ilgili olması nedeniyle kimyasal metroloji ile birincil seviye

sıcaklık ölçümleri arasında organik bir bağın olacağı konusunda Sıcaklık Danışma Komitesi CCT'de tartışma başlattılar.

Fellmuth ve Hill [45] temel kristalizasyon fiziği hakkında bilgi verdikten sonra farklı donma ve erime koşulları altında gerçek Sn (kalay) hücrelerinin beklenen ve ölçülen erime ve donma davranışını karşılaştırmak için, detaylı GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) Glow Deşarj Kütle Spektrometresi analizi ve her kirlilik dağılım katsayıları kullanmışlardır.

Safsızlığın etkisini güvenilir bir şekilde tahmin etmek için birbirinden farklı önemli yöntemler önerilmiştir. Bu yöntemler [32, 35-37, 46] ise,

- SIE (Sum of Individual Estimate) bireysel tahminlerin toplamı
- OME (Overall Maksimum Estimate) genel maksimum tahmin veya safsızlıkların mol kesir toplamı,
- Donma eğrisi analizine dayalı yöntem,
- $1/F$ gerçekleştirme yöntemi,
- ERC (Estimate Based on Representative Comparisons) temsili karşılaştırmalara dayalı

tahminlerdir.

OME Genel Maksimum Tahmini yöntemi, sadece hücreleri imal edildikten sonra yapılabilir. Temsili karşılaştırmalar dayalı yöntemler ise sabit nokta hücre yapımı sonrasında kullanılır.

"Donma eğrisi" ve " $1/F$ gerçekleştirilme eğrisi" olarak adlandırılan yöntemler ise safsızlık belirsizlik bileşeni için kullanılan değerini tahmin etmek ve karşılaştırmak için kullanılan diğer pratik analiz yöntemleridir.

2.6.1. Bireysel tahminlerin toplamı yöntemi

SIE Bireysel tahminlerin toplamı yönteminin uygulanması için GDMS veya başka uygun bir analiz cihazı ile ilgili maddedeki tüm kirlilik konsantrasyonlarının analiz edilerek belirlenir. Tespit edilen farklı kirlilikler için sabit noktası sıcaklığı konsantrasyon-bağımlılık bilgisine ihtiyaç vardır.

İkincisi faz diyagramındaki sıvılaşma sıcaklığı olan T_i 'nin i kirliliğinin konsantrasyonuna göre türevi, $m_i^j = \partial T_i^j / \partial c_i^j$, alınarak düşük konsantrasyonlarda ilgili denge faz diyagramı her safsızlık için çıkarılabilir. SIE yaklaşım ile gözlenen sabit nokta sıcaklığı $T_{gözlenen}$ ile saf malzeme sıvılaşma noktası T_{saf} arasındaki fark bulunur. Böylece sıvı fazın çok küçük bir kısmı donar.

$$T_{saf} - T_{gözlenen} = -\sum_i c_i^j (\partial T_i / \partial c_i^j) \quad (2.32)$$

Denklem (2.32)'de, c_{i1} sıvılaşma noktasındaki safsızlık konsantrasyonudur. Seyreltik sınırdaki her safsızlık bağımsız davranır ve üçlü veya daha yüksek mertebeden bileşiklerin etkisi ihmal edilebilir olduğu için toplamı tüm safsızlıkları verir. Böylece SIE yöntemi ile sabit nokta sıcaklığına safsızlığın etkisini hesaplanan miktar kadar düzeltmek için yukarıdaki Denklem kullanılmalıdır.

ΔT_{SIE} üzerindeki standart belirsizlik ise $u(c_i^j)$ analiz sonuçlarından ve $u(m_i^j)$ konsantrasyon bağımlılığından,

$$u^2(\Delta T_{SIE}) = \sum_i [u(c_i^j) m_i^j]^2 + [c_i^j u(m_i^j)]^2 \quad (2.33)$$

hesaplanarak belirsizlik elde edilir.

2.6.2. Genel maksimum tahmin yöntemi

Eğer safsızlıkların konsantrasyonları veya onların her birinin sabit nokta sıcaklık üzerine etkisi tam olarak bilinmiyorsa, SIE yöntemi yerine OME yaklaşımı uygulanabilir. Mol fraksiyonu olarak ifade edilen genel safsızlık konsantrasyonu doğru bir şekilde tahmin etmek için gereklidir. Safsızlık konsantrasyonu genellikle ağırlık yüzdesi olarak verildiğinde mol fraksiyonu konsantrasyonlarına dönüştürülür ve sabit noktadaki toplam safsızlık konsantrasyonunu mol fraksiyonunu belirlemek için toplanır. Sabit nokta örneği bulunan toplam mol fraksiyonu safsızlık konsantrasyon ve ilk kroyoskopik sabit kullanarak, seyreltik solüsyonların Raoult Yasası ile safsızlık belirsizlik bileşeni değeri tespit edilir.

Sıvılaşma noktası için maksimum tahmin,

$$\Delta T_{OME} = c_1 / A \quad (2.34)$$

ile elde edilir ve c_1 sıvılaşma noktasındaki maksimum konsantrasyonu ve A ise birinci kroyoskopik sabit olup, $A = L / R[T_{saf}]^2$ eşitliği ile değeri tespit edilir. Burada L , molar ısı füzyonu (özgül ısı), R molar gaz sabiti ve T_{saf} ise saf maddenin ideal faz dönüşüm sıcaklığıdır. Karbon dioksit için L molar ısı füzyonu 8400 J/mol, R molar gaz sabiti 8,3144 J/mol·K ve R ise 216,592 K olarak alındığında birinci kroyoskopik sabit, 0,021536 K⁻¹ olarak bulunur.

OME yöntemi beklenen sıcaklık değişimi için genel bir tahmin sağlamasına rağmen, sabit noktası sıcaklığı düzeltmek için kullanılmamalı çünkü ΔT_{OME} sadece bir sınır getirir. Ancak, sabit noktadaki mevcut safsızlıklardan kaynaklanan belirsizlik bileşeni tahmin etmek için kullanılabilir:

$$u^2(\Delta T_{OME}) = [\Delta T_{OME}]^2 / 3 \quad (2.35)$$

2.6.3. Donma eğrisi analizine dayalı yöntemi

Sabit nokta hücresi yapımı öncesinde uygulanan OME yöntemi ile elde edilen belirsizlik tahminini kontrol etmek için donma-eğrisi yöntemi sabit noktalı hücre üretimi sonrasında uygulanabilir.

Bu yöntemde donma eğrileri F_x donma oranının fonksiyonu olarak çizilir böylece donma platosunun süresi belirgin değildir. F_0 değeri çekirdeklenmenin başladığı nokta olarak seçilir ve F_1 değeri ise donma eğrisinin maksimum sıcaklığının, T_{mak} , 5 mK altında olduğu *zaman* noktası seçilir. Donma eğrisinin eğimini ve kesişim noktasının belirlemek için $F_{0,2}$ ile $F_{0,7}$ arasında lineer regresyon yapılır. $F_{0,5}$ ile F_0 arasında elde edilen ΔT sıcaklık farkı sabit nokta malzemesindeki safsızlık konsantrasyonu mol fraksiyonunun konsantrasyonundaki safsızlığı tahmin etmek için ilk kroyoskopik sabit ile birlikte kullanılır.

Donma eğrisi analizi yöntemi ile çok büyük bir değer elde edilmiş ise sabit nokta malzemesi dolum esnasında kirlenmiş olabilir. Bu donma eğrisinin eğimi üzerine fırının/banyonun ısı akışı etkileri azaltmak için donma eğrisi yani plato uzun olmalıdır.

2.6.4. 1/F gerçekleştirme yöntemi

Bu yöntemde, erime eğrisi olan ΔT karşılık analiz edilen erimiş fraksiyonunun fonksiyonu ($1/F$) olarak çizilir.

Safsızlıklar nedeniyle donma nokta sıcaklığının düşmesi teorik olarak bilinen aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$T_{gözlenen} - T_{saf} = -\frac{xRT^2}{L} = Ax \quad (2.36)$$

Denklem (2.36)'da x total safsızlık mol fraksiyonu gösterir. T_{saf} , saf maddenin sıcaklığı anlamına gelir. $T_{gözlenen}$ ise sonsuz miktarda donmuş saf olmayan katının sıcaklığıdır. Bu Denklem, genellikle Raoult Yasası olarak adlandırılmış olup, katı fazdaki bütün safsızlıkların çözmediği ve donma sırasında sıcaklık değişimi sıvı fraksiyonu olan F ile ters orantılı olduğu kabul edilerek tanımlanmıştır.

$$T_{gözlenen} - T_{saf} = -\frac{x}{A} \left(\frac{1}{F} \right) \quad (2.37)$$

Sıvılaşma noktasındaki $F = 1$ 'de, sabit nokta içindeki saf malzeme donmaya başlar ve $F = 0$ 'da ise tamamen donar. Denklem (2.37) ile ifade edilen donma işlemi, sıcaklığa karşın $1/F$ diyagramı düz bir çizgi olarak görünür. $1/F$ 'nin 1,5 ile 5 değerleri arasında yapılan lineer regresyonu ile eğim belirlenir.

Bu alışmada, SIE ve donma eğrisi yöntemi dışındaki tüm yöntemler kimyasal kirlerden kaynaklanan belirsizlik bileşeni tahmin etmek için hücelere uygulanmıştır.

3. BUHAR BASINÇ TERMOMETRESİ

Buhar basınç termometrelerinin [9, 47] çalışma prensibi kapalı ortamdaki iki fazlı sistemde doymuş buhar basıncı esasına dayanmaktadır. Kaynama noktası, buhar basıncı eğrisine iyi bir örnektir; bir başka deyişle, burada tanımlanan buhar basıncı termometre teknikleri kaynama ya da üçlü nokta belirlenmesi gibi özel durumlarda da uygulanabilir. Örneğin, dengedeki bir sıvı - gaz sistemi davranışı $p = f(T)$ (Şekil 2.1'deki t-c eğrisi) eşitliği ile tanımlanabilir. Saf bir madde eğrisi üzerinde, basınç sıcaklığa bağlı olup kapatılan ya da buharlaştırılan maddenin miktarına bağlı değildir. Buharlaştırma ile oluşan sıcaklık aralığı, maddeye ait kritik nokta ve üçlü nokta arasındaki sıcaklıklarla sınırlıdır. Süblimleşme eğrisi de benzer şekilde kullanılabilir, ancak ölçülebilen sıcaklık aralığı daha küçüktür.

Verilen bir madde için, termometrenin hassasiyeti sıcaklıkla ters orantılı olarak artar, çünkü u_v , $1/p$ yani Şekil 2.1'deki t-c eğrisi ile değişmektedir. Clausius – Clapeyron eşitliğine göre;

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(u_v - u_L)} \quad (3.1)$$

burada L sıcaklığa bağlı buharlaşma molar ısısı ve u_v ve u_L ise sırasıyla doymuş buhar ve sıvının molar hacimleridir. Sıcaklık ve basınç arasındaki ilişkiyi gösteren deneysel tablolar, yaygın kullanılan sıvılar için, uzun zamandır mevcut bulunmaktadır ve bunlara bağlı interpolasyon denklemleri uluslararası alanda kabul edilen denklemlerdir [20, 25]. Bu denklemler kullanılarak, yüksek doğrulukta basınç ölçümüyle yüksek doğrulukta sıcaklık değerlerinin bilinmesi mümkün olmaktadır.

Süblimleşme eğrisi de benzer şekilde kullanılabilir. Ancak ölçülebilen sıcaklık aralığı daha küçüktür, üçlü nokta sıcaklığının yüksek değerinde ve doğru ölçüm yapılamayan az basınçların düşük değerinde sınırlandırılmıştır. Bu çalışmada sıvı-buhar geçişlerini temel alan termometreler üzerinde durulacaktır, ancak uygun değişikliklerle katı - gaz geçişlerinde yani süblimleşmede uygulanabilir.

Şekil 2.1'deki sabit T doğrusu ile t-c eğrisinin kesişme noktasındaki basınç değeri elde edilir ve bu da tanımlanan buhar basınç termometresinin ölçüm prensibidir. Aslında eğrinin bu noktaları maddenin iki fazı arasında dağıtılmış toplam mol sayısı tarafından ayırt edilen denge durumlarını gösterir.

İkinci bölümde de verildiği gibi Denge, Gibbs-*Duhem ilişkisi tarafından düzenlenir, üç durumun eş zamanlı gerçekleşmesi durumunda,

$$p_L = p_v, T_L = T_v \quad (3.2)$$

ve

$$\mu_L(T_L, p_L) = \mu_v(T_v, p_v) \quad (3.3)$$

L ve v sıvı ve buhar fazını tanımlar p ve T ayrışma yüzeyindeki basınç ve sıcaklıktır, kimyasal potansiyel olan μ ise serbest molar entalpide saf bir madde için özdeştir. Bu üç büyüklükten birindeki değişiklik dengenin yerini değiştirir.

Madde saf değilse, fakat çözülebilen yabancı maddeler içeriyorsa, sistemin varyansı, mevcut bileşenlerin sayısına eşit olur. Farz edelim ki, her bileşen aynı zamanda sıvı ve buhar fazlarında bulunsun, buhar fazı mükemmel buharların bir karışımıdır, yüzey direnci ihmal edilebilir boyuttadır, sıvı faz ideal bir solüsyondur. Şu söylenebilir: maddeler hacimde ya da entalpide değişiklik olmadan karışırlar. Son varsayım, termometreyi dolduran çözücü saf maddenin molar fonksiyonuna ($x_1 \sim 1$) göre ($n-1$) yabancı maddenin (çözünen maddeler) x_i ($i=2$ 'den n 'e kadar) molar fonksiyonu çok küçükse gerçekçidir. (Ayrı gösterilen konsantrasyonlar x_i^L ve x_i^v ($i=1$ 'den n) genellikle eşit değildir). Bu şartlar altında ideal bir solüsyonda sapma %1'den azdır, ancak çözünen maddelerin molar fonksiyonlarının 10^{-3} 'den küçük olması gerekir.

Öyle bir sistemin dengesi her zaman Gibbs-*Duhem bağıntısını sağlamak zorundadır, yani her bileşen, iki fazda da kimyasal potansiyele yani $\mu_i^v = \mu_i^L$ ($i=1$ 'den n 'e kadar) sahip olmalıdır. Kimyasal potansiyel, basınç, sıcaklık ve bileşenlerin molar fraksiyonlarının bir fonksiyonudur.

3.1. Mevcut Safsızlıkların Etkisi

Mevcut yabancı maddelerin etkisi [47, 48] ise aşağıdaki gibidir:

- a) T sıcaklığında, sıvının üzerindeki basınç p saf maddenin doymuş buhar basıncı Π_1 'den farklıdır, çünkü farklı bileşenlerin kısmi basınçları p_i toplamına eşittir ve Dalton kanunu olarak bilinir:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n x_i^v \cdot p \quad (3.4)$$

Ayrıca bu denklem cihazın kalibrasyon hatalarının belirlenmesi için kullanılabilir.

- b) T sıcaklığında, saf maddenin doymuş buhar basıncı Π_i , aynı maddenin karışımdaki kısmi basıncı p_i 'den daha yüksektir ve Raoult Kanunu olarak bilinir:

$$p_i = x_i^l \Pi_i \quad (3.5)$$

$x_i^l \sim 1$ olan çözücüler için, aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$p_1 = x_1^l \Pi_1 = [1 - \sum_2^n x_i^l] \Pi_1 \quad (3.6)$$

$x_i^l \rightarrow 0$ olan zayıf konsantrasyonlu bir eriyik madde için yukarıdaki Henry Kanunu olarak bilinen Denklemi aşağıdaki ifade ile değiştirmek gerekmektedir.

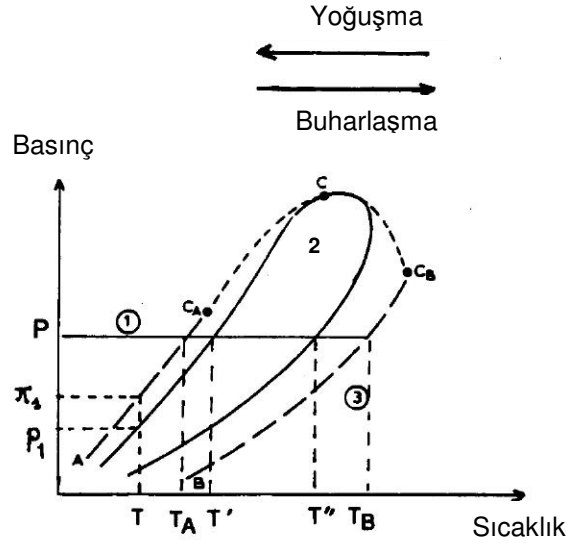
$$p_i = x_i^l \cdot k_i \quad (3.7)$$

burada $k_i (\neq \Pi_i)$ bir sabittir, sıcaklığa ve mevcut bileşenlerin doğasına bağlıdır. Yukarıda verilen bilgilerin sonucunda, her çözünen yabancı maddenin miktarı, kendi kısmi basıncı ile doğru orantılıdır. Şu şekilde yazabiliriz.

$$p = \Pi_1 - \sum_{i=2}^n x_i^l [\Pi_1 - k_i] \quad (3.8)$$

burada toplam basınç, sıvıdaki yabancı maddelerin konsantrasyonlarının doğrusal fonksiyonudur. İkinci terim, yabancı maddelerin çözücüye göre daha fazla ya da daha az uçucu olmasına bağlı olarak sıfırdan küçük ya da büyük olabilir. Verilen bir

konsantrasyondaki solüsyonun kaynama noktası, aynı sıcaklıktaki saf maddelerinkine eşit değildir.



Şekil 3.1. İki saf madde karışımının buharlaşma eğrisi [47]

Şekil 3.1'de iki bileşenli bir karışımı göstermektedir, saf madde A'nın buharlaşma eğrisi AC_A, saf madde B'ninki BC_B, karışımın kritik noktası C ve karışımın kritik noktalarının genel kompozisyonunun fonksiyonu C_AC_B'dir. Karışımın kritik noktası çizgiyle gösterilen C_AC_B eğrisi üzerindedir ve her iki bileşenin konsantrasyonuna bağlıdır. Eğer C ise karışımın buharlaşması katı eğrisinin üzerinde yer alır. Şekil 3.1 incelendiğinde T sıcaklığın referans alındığında, saf madde Π₁ basıncında kaynar. Solüsyon Π₁'den daha küçük olan ρ₁ kısmi basınç değerinde kaynar çünkü,

$$\frac{\Pi_1 - \rho_1}{\Pi_1} = \sum_{i=2}^2 x_i^L \quad (3.9)$$

yukarıdaki Denklemlerle solüsyonun toplam basıncı ρ olsun. Bu basınçta A, T_A sıcaklığında ve B, T_B sıcaklığında kaynayacaktır. Eğer çözücü A, çözünen B'den daha uçucu ise solüsyon T' > T_A sıcaklığında kaynamaya başlar. Çözücü B, çözücü A'dan uçucu ise solüsyon kaynama noktası T_B en yakın T' olur, buharlaşmanın sonunda ya da yoğuşma başlangıcında elde edilir.

c) Yabancı maddelerin konsantrasyonları, iki fazda farklıdır ve buharlaşma sırasında değişir. Aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$x_i^v = \frac{p_i}{P} = \frac{x_i^L \Pi_i}{P} \quad (\Pi_i, x_i \rightarrow 0 \text{ ise } k_i \text{ ile de\u0131ştirilir})$$

$$\text{b\u00f6ylece } \frac{x_i^v}{x_1^v} = \frac{x_i^L}{x_1^L} \cdot \frac{\Pi_i}{\Pi_1} \quad (i=2\text{den } n\text{'ye kadar}), \text{ (Denklem (3.1))} \quad (3.10)$$

Tekrar iki bile\u015fen oldu\u011funu varsayalım. İlk bile\u015fen ikincisinden daha u\u00e7ucu ise yani,

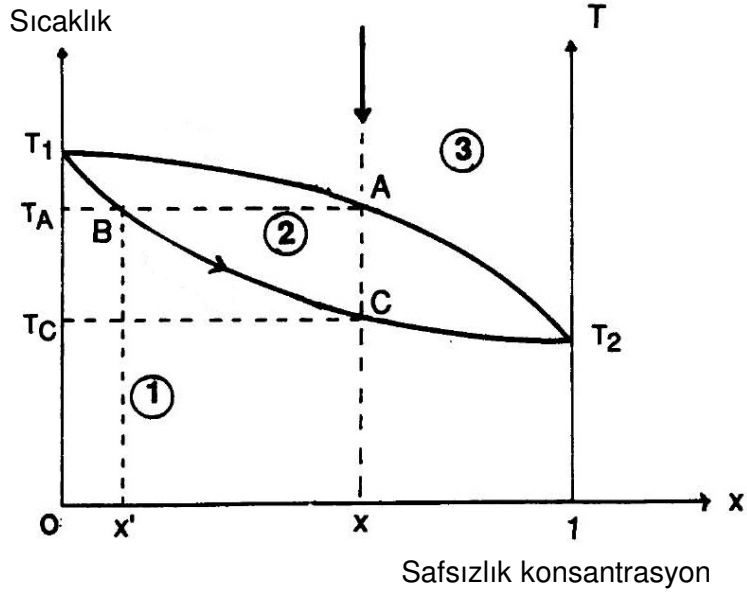
$$\Pi_1 > \Pi_2, \text{ ise } \frac{x_2^v}{x_1^v} < \frac{x_2^L}{x_1^L} \text{ b\u00f6ylece } x_1^v > x_1^L \text{ ve } x_2^v < x_2^L \quad (3.11)$$

olur.

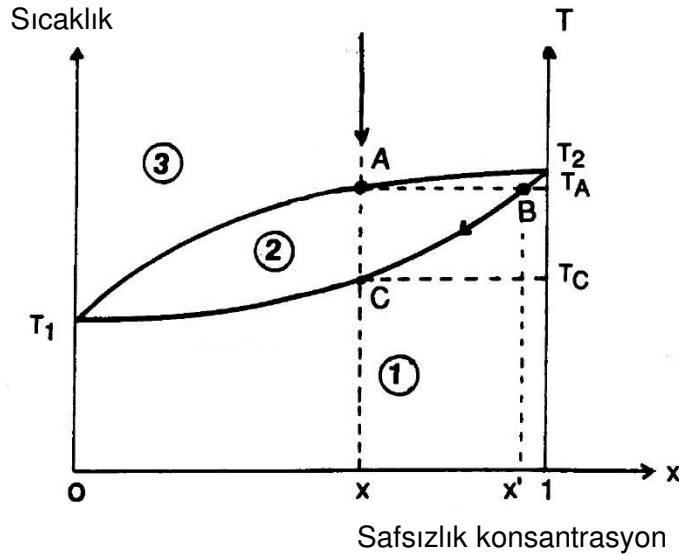
Bu durumda, daha u\u00e7ucu bile\u015fende, buhar her zaman sıvıdan daha zengindir. Yabancı maddelerin tespitinde faydalı bir metot, hazne i\u00e7indeki farklı iki dolgu i\u00e7in kaynama noktalarının kar\u015fıla\u015ftırılmasıdır. Yabancı maddelerin toplam miktarı sabit ise verilen bir sıcaklıktaki basın\u00e7 sıvının seviyesine ba\u011flı kalacaktır. E\u015fitlik (3.1) ile elde edilen sonu\u00e7, kaynama sırasında buharın \u00e7ekilmesiyle maddelerin safla\u015ftırılmasında da kullanılabilir. Tam tersi durumda, e\u011fer yabancı madde (bile\u015fen 1), \u00e7\u00f6z\u00fcnden (bile\u015fen 2) daha az u\u00e7ucu ise, bu i\u015flem sol\u00fcsyondaki yabancı maddelerin konsantrasyonunu artıracaktır.

ρ basıncında \u015ekil 3.2'deki sistemin geli\u015fmesini izlendi\u011fi takdirde basitle\u015ftirmek i\u00e7in, sadece tek tip yabancı (\u00e7\u00f6z\u00fcnen) madde $x_2 = 1 - x_1$ oldu\u011funu kabul edelim. Bile\u015fen 2'nin, bile\u015fen 1'e g\u00f6re daha fazla ya da az u\u00e7ucu olmasına ba\u011flı olarak iki durum s\u00f6z konusudur. Saf maddeler 1 ve 2'nin kaynama noktaları, ρ basıncında T_1 ve T_2 olsun. \u00d6nce $T_1 > T_2$ ise \u00e7\u00f6z\u00fc, \u00e7\u00f6z\u00fcnenenden daha u\u00e7ucudur. $x_2^v = x$ konsantrasyonundaki bir buhar \u00f6rne\u011fi so\u011futuldu\u011funda, $T_A < T_1$ sıcaklığında \u00e7iy noktasına ula\u015fır ve bir damla sıvı olu\u015facaktır. B noktasına g\u00f6re bu sıvı damlasında \u00e7\u00f6z\u00fcnen konsantrasyonu $x_2^L = x' < x$ olur. Elde edilen T_A sıcaklığı buhar konsantrasyonu x_2^v 'den ba\u015flayarak ula\u015fılan en yakın T_1 de\u011feridir. Sıcaklık azalmaya devam ettik\u00e7e, yo\u011funla\u015fma e\u011fri boyunca B noktasından C noktasına, t\u00fcm gaz C noktasında $T_C < T_A$ sıcaklığına ve $x_2^L = x$ konsantrasyonuna kadar devam eder.

Tam ters durumda ise sıcaklık artışı ile önce C noktasına ulaşılır ve T_1 sıcaklığına en yakın sıcaklık buharlaşmanın sonunda elde edilir. Çözücünün çözünenen daha uçucu olduğu benzer sebepli durumda, T_1 'e en yakın sıcaklık, buharlaşma başlangıcında elde edilebilir (Şekil 3.2.a). Fazla sayıda çözünen mevcut ise, bazıları çözüncüden daha fazla, bazıları daha az ise, çözümlenme daha karmaşık hale gelir ve deneysel çalışma daha etkili olacaktır.



(a) $T_1 > T_2$, çözünen (kirlilik) çözüncüden daha uçucu



(b) $T_2 > T_1$, çözünen (kirlilik) çözüncüden daha az uçucu

Şekil 3.2. Sabit basınçta iki fazlı karışım [47]

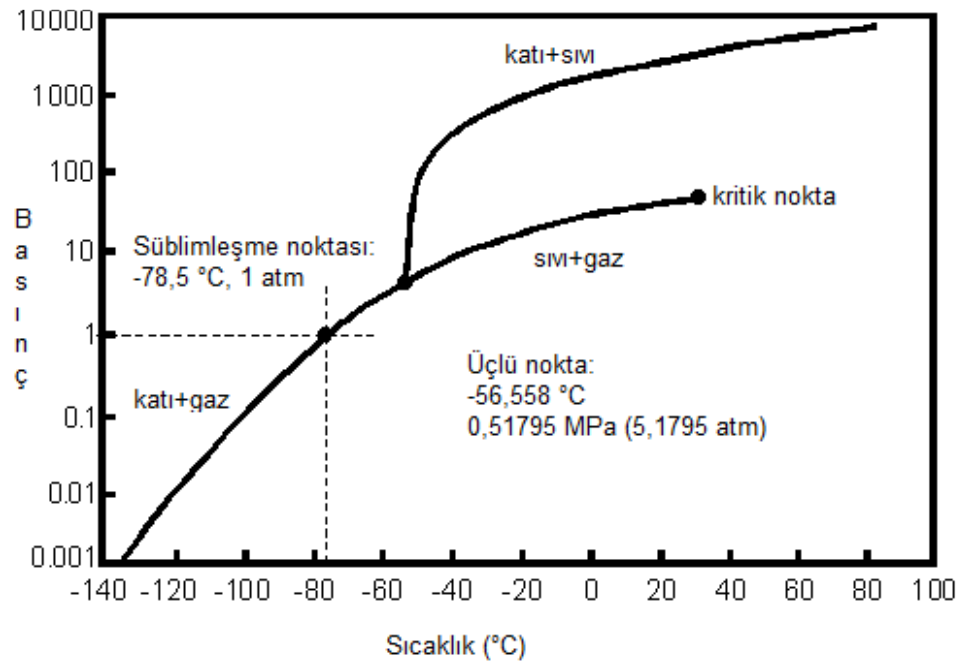
Yukarıda verilen örnekler, mevcut bileşenlerin benzer özelliklere sahip olduğu durumlarda geçerlidir. Bu tahmin, izotop karışımları ya da yeterli yoğunlukta çözünenler için yapılmıştır. Çözünemeyen ve sadece buhar fazında bulunan maddeler veya buharlaşma sırasında abundance oranları ile pek çok stoikometrik formlara sahip maddeler için daha karmaşıktır.

Bundan başka saf maddenin yoğunluğundan farklı yoğunluktaki çözünen maddeler, sıvı fazda yoğunluk değişimlerine sebep olabilir, daha önce bahsi geçen sebep, sadece ayrışma yüzeyinde geçerli olmaktır. Bu durum, kolay saflaştırılabilen bir maddenin buhar basınç termometresi olarak kullanımı için seçilme gerekliliğini ortaya koyar.

3.2. Karbon Dioksit Buhar Basınç Ölçümleri

Karbon dioksitin üçlü noktası sıcaklığı ölçümlerinin yanı sıra basınç ölçümleri ile ilgili çalışmalar birçok bilim adamı tarafından uzun zamandır yapılmaktadır.

Bu tez çalışması, ITS 90 uluslararası sıcaklık ölçeğinde tanımlanan CO₂ üçlü nokta değerini ve CO₂'nin Şekil 3.3'de görülen sıcaklık basınç faz diyagramındaki görülen sıcaklık ve basınç değerlerini kapsayacaktır.



Şekil 3.3. CO₂ basınç – sıcaklık faz diyagramı [49]

CO₂ 'nin sıcaklık basınç faz diyagramı incelendiğinde, oda sıcaklığında bulunan sıvı CO₂'nin basıncı 3 MPa'dır. CO₂'nin üçlü noktası olan -56,558 °C (216,592 K)'de ise bu değer 0,51795 MPa'dır.

Sıcaklık ölçeklerine CO₂ üçlü noktası sıcaklık değeri (216,592 ± 0,001) K olup birinci kalite ikincil referans noktası olarak kullanılması önerilmiştir [25]. CO₂ üçlü noktasının kararlılığı ve tekrar gerçekleştirilebilirliği sıvı banyolara göre çok iyi olması nedeniyle 216,592 K 'deki sıcaklık ölçümlerinde tercih edilmektedir.

Yine aynı şekilde CO₂'nin buhar basıncı konusunda da çalışmalar yapılmıştır. CO₂'nin buhar basıncı konusunda da 1900 yıllardan itibaren yapılmış çalışmalar mevcuttur. Kendimin yapmış olduğu konu hakkındaki literatür çalışmalarında ilk olarak 1927 yılında Bridgeman tarafından çalışmaya rastlandı [50]. Bridgeman, basınç ölçerlerin kalibrasyonu için CO₂'nin kolayca saf olarak bulması, sıvı - buhar faz dengesini bu sıcaklıkta kolayca elde etmesi ve tekrarlanabilir olması nedeniyle buz noktası sıcaklığındaki sıvı CO₂'nin buhar basıncını referans basınç noktası olarak seçmiştir. Kurmuş olduğu ölçüm düzeneği ile 0 °C'de 9 adet basınç ölçerinin kalibrasyonunu gerçekleştirmiştir. 0 °C'deki sıvı CO₂'nin buhar basıncı (34,4009 ± 0,0013) atm olarak ölçülmüş ve basınç ölçerlerin kalibrasyonları için oldukça doğruluğu yüksek olduğu belirtilmiştir.

1942 yılında Michels ve diğerleri [51], CO₂'nin erime çizgisi boyunca, kılcal blok yöntemi sıcaklık ve basınç ölçümleri almış. Alınan ölçümlerde 0,3 m °C sıcaklık kontrolü yapılan termostat kullanmıştır. Alınan ölçümler daha önce yapılan deneysel ölçümler ile elde edilen eşitsizlikler kullanılarak karşılaştırılmış ve ölçümlerin 1,25 atm'lik farkla uyum içinde olduğu belirtilmiştir. Yine Michels ve diğerleri [52], CO₂'nin buhar basıncı ölçümlerini -56 °C (217 K) ile +3 °C (276 K) sıcaklık aralığında 5,2339 atm ile 37,222 atm basınç aralığında ölçümler gerçekleştirmiş ve yarı deneysel Denklem kullanarak sonuçları sunmuşlardır.

Cook [53], yaptıkları çalışmalarda 296 K ile 303 K sıcaklık aralığında 0,01 °C doğruluk ile sıcaklık ölçümleri yaparken buhar basıncını 0,01 atm doğrulukla 51 atm ve 70 atm arasında yapmıştır. Holste ve diğerleri [54], 220 K ile 450 K arasında 3 farklı sıcaklık aralığında deney düzeneği kurmuş olmalarına rağmen sadece son düzenekte CO₂ kullanarak 250 K ile 303 K arasında buhar basıncını 1,7984 MPa ile 7,1981 MPa arasında ölçümler gerçekleştirmişler.

Buhar basıncı ölçümleri ile ilgili olarak Duschek ve diğerleri [55] tarafından yapılan çalışmada ise CO₂'nin doymuş – sıvı ve buhar yoğunluklarının yanı sıra üçlü nokta sıcaklığından (217 K) kritik noktaya (304 K) kadar olan aralıkta hassas ölçüm verileri kullanılarak yeni buhar basınç Denklemleri elde edilmiştir. Yapılan buhar basınç ölçümlerinin belirsizliği ise % 0,0015 olarak tahmin edilmiştir.

1994 yılında Yuttaş ve diğerleri [56] yapmış olduğu çalışmada 200 ile 450 K sıcaklık aralığında ve 18 MPa basınca kadar çalışabilen ve saf malzemelerin hem p - V - T özelliklerini hem de buhar basınçlarını ve karışımların faz sınırlarını ölçebilen yarı otomatik isokorik bir cihazın performans ölçümlerinde CO₂ kullanmıştır. 230 K ile 280 K sıcaklık aralığında basınç ölçümleri 1 MPa ile 4 MPa aralığında gerçekleştirmişler ve sırasıyla sıcaklık ve basınç ölçümlerin doğrulukları sırasıyla 0,001 K ve % 0,01'dir.

CO₂ buhar basınç ölçümleriyle ilgili çalışmaların sonuçları özet olarak Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. CO₂ buhar basınç ölçümleriyle ilgili çalışmaların özet tablosu

Kaynak	Yıl	Sıcaklık Aralığı (K)	ΔT (K)	Δp_s
Bridgeman	1927	273		
Michels ve diğerleri	1942	217-276		%0,13 atm
Fernandez-Fassnacht ve Del Rio	1984	217-243	1	100 Pa
Kratz	1984	289-294	3	% 0,005
Bedford ve diğerleri	1984			
Holste ve diğerleri	1987	250-303	10	
Duschek ve diğerleri	1990	217-304	3	% 0,0015
Yurttaş ve diğerleri	1994	230-280	3	% 0,01

4. SABİT NOKTA HÜCRE TASARIMI, YAPIMI VE ÖLÇÜM SİSTEMİ

Ülkemizde birincil düzeyde sıcaklık ölçümleri, argon üçlü noktası (83,8058 K) ile bakır donma noktası (1234,93 K) sıcaklık aralığında bulunan sabit noktaları kullanarak ITS-90 ölçeğine göre yapılmaktadır. Bu aralıkta tanımlı olan sabit noktalar, 101325 Pa (1 atm) basınç altında kapatılmış veya vakum altında oldurulmuş hücrelerdir. Şimdiye dek ITS-90 sıcaklık ölçeğinin TÜBİTAK UME'de oluşması, korunması ve sürdürülmesi 1 mK belirsizlik ile sağlanmaktadır.

Hassas düşük sıcaklık ölçümleri ise 83,8058 K ile 273,16 K sıcaklık aralığında termometrelerin kalibrasyonu argon, cıva ve suyun üçlü noktası hücreleri kullanılarak yapılmaktadır. Argon üçlü noktası ile cıva üçlü noktası sıcaklıkları arasında büyük bir fark olması ve bu aralıkta ITS-90 tarafından tanımlı olan birincil seviye sabit noktaların olması nedeniyle ölçümlerde sıkıntılar olmaktadır. Bu aralıkta birincil seviye sabit noktalar olmamasına rağmen saf malzemelerin fiziksel özellikleri Örneğin CO₂, Xe kullanılarak sıcaklık ölçümleri yapmak mümkündür. Dolayısıyla bu tez çalışmasının konusu 234,3156 K ve 83,8058 K sıcaklık aralığında yaşanan sıkıntının giderilmesi için ikincil seviye sabit nokta olan CO₂ üçlü noktası referans sıcaklık noktası olarak yapılacak ve metrolojik karakterizasyonu yapılacaktır. Bunun yanı sıra yine aynı saf gaz ile CO₂ buhar basınç termometresi yapımı gerçekleştirilecektir.

Tez çalışması sonunda;

- Farklı tasarımlara CO₂ üçlü noktası hücresi oluşturularak, tasarımın sıcaklığa etkisinin incelenmesi,
- Cıva ve CO₂ kullanılarak ikili hücre yapımı,
- Farklı safsızlığa sahip CO₂ üçlü noktası hücresi doldurularak safsızlığın sıcaklığa etkisinin araştırılması,
- CO₂ buhar basınç termometresinin geliştirilmesi,

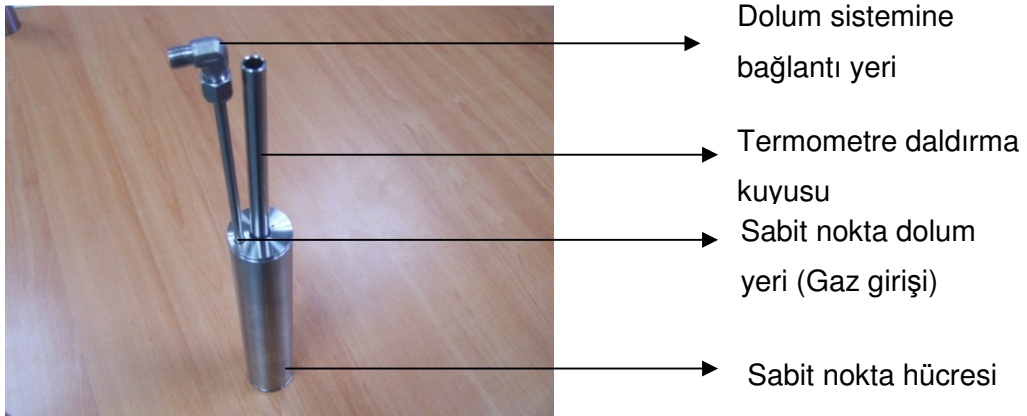
gerçekleşecektir. Bu sistemlerin metrolojik olarak karakterize edilerek sıcaklık ölçümlerinde referans sıcaklık olarak kullanılacak olup, buhar basıncı ve sıcaklık

arasındaki ilişkiler kullanılarak, düşük sıcaklıklarda hassas sıcaklık ölçümleri yapmak mümkün olacaktır.

4.1. Hücrelerin Tasarımı

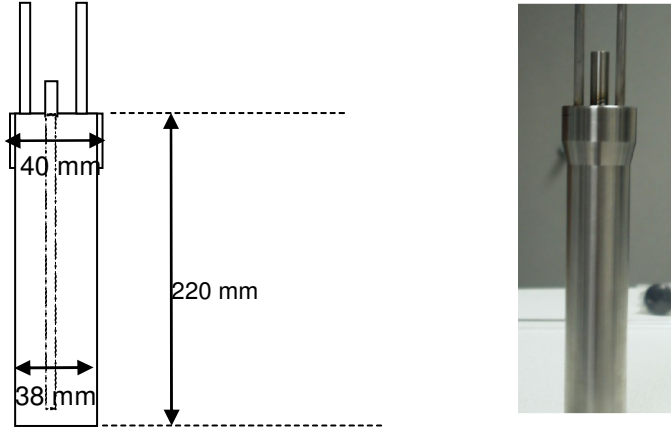
CO₂ üçlü nokta ölçümleri üzerine yapılan çalışmalarda, Kapsül tipi standart platin direnç termometre (CSPRT)'lerin sıcaklık ölçümlerinde, Hermier ve Bonnier [17], Head ve diğerleri [21, 22] ve Ancsin [23] CO₂ üçlü noktasını CSPRT termometrelerin ölçümleri için kullanmışlardır. Bonnier ve diğerleri, Sutton [26] ve Ahmed ve diğerleri [27] ise uzun gövdeli termometre olan standart platin direnç termometre (SPRT)'lerin ölçümlerinde ölçüm yapmaya uygun, uzun CO₂ hücreleri kullanmışlardır. Yapılan bu çalışmalarda, CO₂ üçlü nokta hücrelerinin tasarımı için paslanmaz çelik ve bakır malzeme kullanılmıştır. İki malzemenin de avantaj ve dezavantajları değerlendirildiğinde tez çalışmasında paslanmaz çelik malzemenin yüksek basınca dayanıklı olması nedeniyle kullanılmasına karar verilmiştir.

Sabit noktaların temel ögesi basit olarak çok temiz paslanmaz çelik (SS) hacim içine yerleştirilmiş yüksek saflıkta CO₂ gazından oluşmaktadır. Şekil 4.1'de CO₂ sabit nokta hücresinin basit yapısı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi sabit nokta hücresi, SS paslanmaz çelik içerisine yerleştirilmiş saf gaz, termometrenin girebilmesi için de bir daldırma kuyusundan ve dolum sistemine bağlantı tüpünden oluşmuştur.



Şekil 4.1. Basit sabit nokta yapısı

İlk tasarlanan paslanmaz çelik hücrenin şekli ve boyutları Şekil 4.2'de verilmiştir. Hücrenin üst kısmındaki ikili giriş, kimyasal temizlik ve peşinden hücrenin durulanması ve dolumunda yardımcı olmuştur. Daha sonra tasarlanan hücrelerde bu giriş bire indirilmiştir.



Şekil 4.2. Hücrenin çizimi ve fotoğrafı

Hücre 2 mm et kalınlığında ve dış çapı 38 mm olan paslanmaz çelik malzemeden yapılmıştır. Hücrenin uzunluğu ise 220 mm olup, termometre sensörünün daldırıldığı tüpün uzunluğu 200 mm ve çapı ise 12 mm'dir.

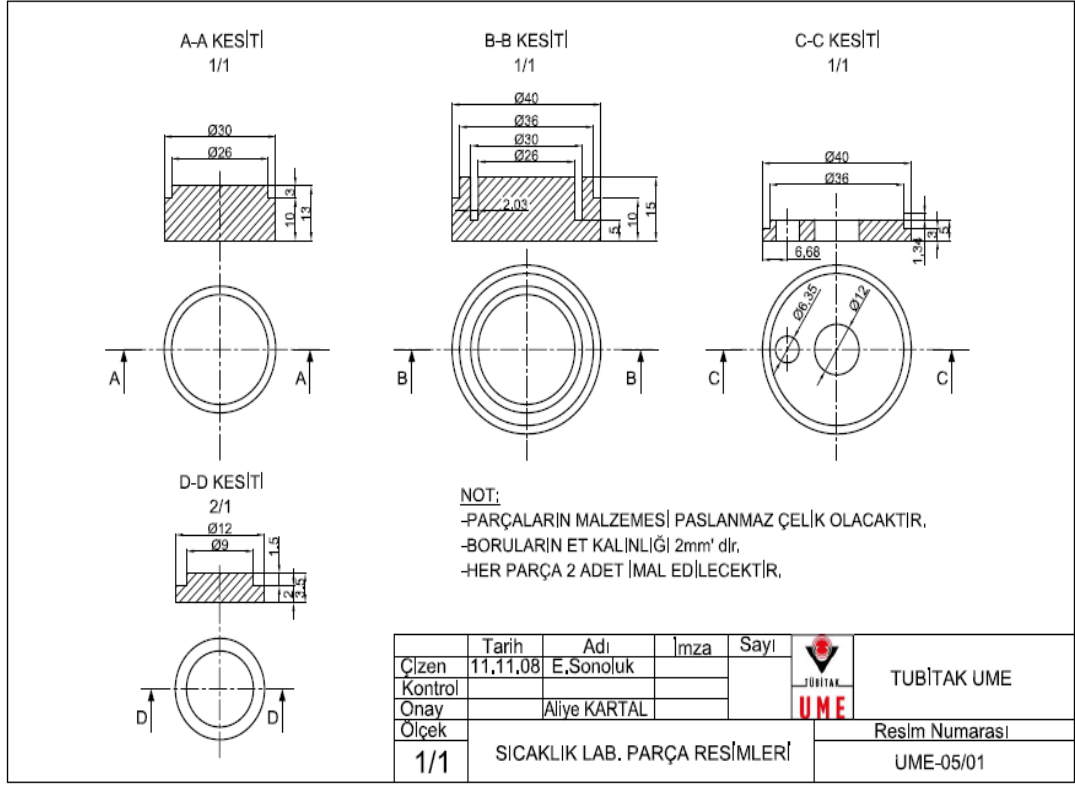
Hücrenin toplam hacmi yaklaşık olarak 165 cm^3 olarak hesaplanmış olup, hücrenin doldurulması için $m = \rho \cdot V$ ile yaklaşık olarak 194 g karbon dioksit gazı gerektiği ve ideal gaz kanunu kullanarak 4,42 mol gaz hücreye aktarıldı. İlk tasarlanan hücrenin boyutları ve molar hesaplaması gerekli bilgiler Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. İlk tasarlanan karbon dioksit hücresinin boyutları

Tanım	Değer
Termometre kuyusunun çapı	12 mm
Hücrenin çapı	38 mm
Hücrenin hacmi	165 cm^3
Oda sıcaklığındaki yoğunluğu	$1,11807 \text{ g / cm}^3$
Moleküler ağırlığı	44,01 g /mol
Kütlesi	194 g
Mol sayısı	4,42 mol

CO₂-02 nolu hücre, ticari Isotech firması tarafından sıcaklık standart olarak kullanılan hücredir [57].

CO₂-03 nolu hücrenin çizimleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Bu hücrenin diğerlerinden farkı içinde iki tane daha 10 cm ve 15 cm uzunluklarında SS parçaların olmasıdır.

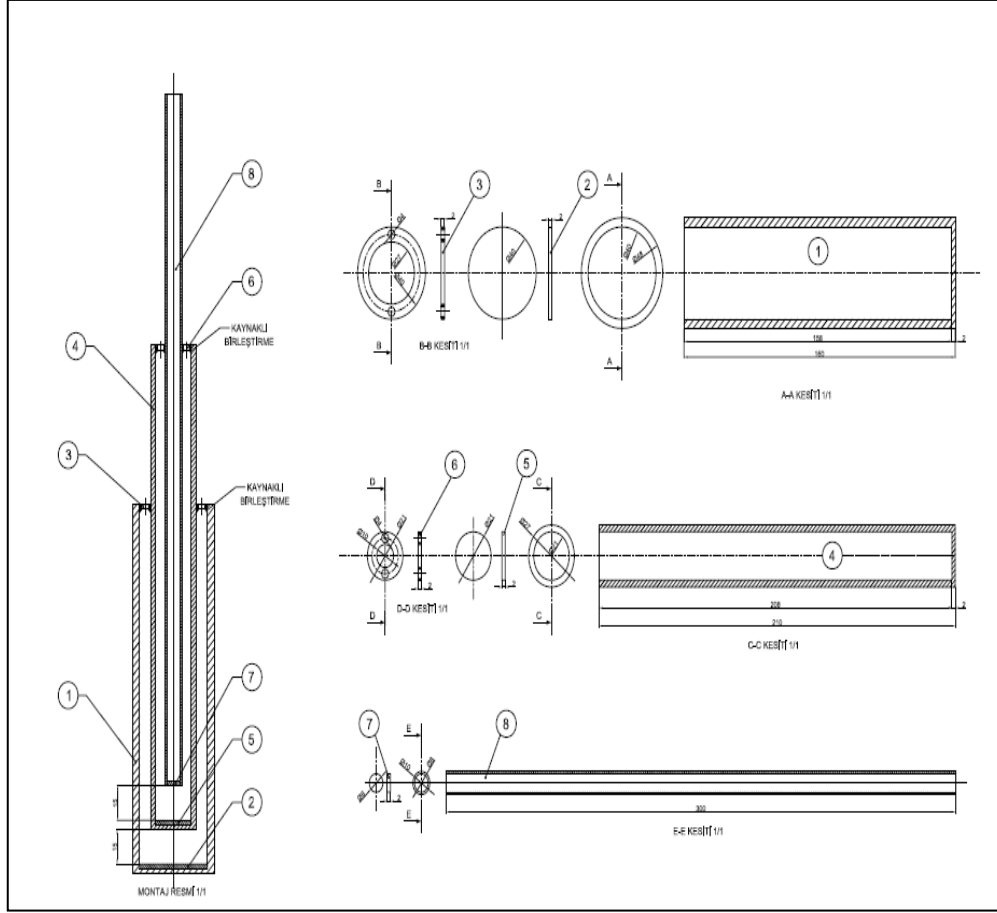


Şekil 4.3. CO₂-03 nolu hücrenin çizimi

CO₂-04, CO₂-05 nolu hücreler temel olarak Şekil 4.1'de verilen ilk hücreye benzer fakat farklı boyutlara sahiptir.

CO₂-06 nolu hücre ise iç içe geçmiş iki farklı hücreden oluşmaktadır. Hücrelerden birinde saf cıva diğeri ise saf CO₂ gazı kullanılarak Şekil 4.4'de gösterilen çizim ikili hücre yapımında kullanılmıştır. CO₂ üçlü noktası hücresi oluşturulduktan sonra benzer ama özel bir tasarımla hem saf cıva metali hem de saf CO₂ gazı kullanılarak ikili hücre yapımı gerçekleştirilecektir.

Tasarımı yapılan bütün hücrelere ait bilgiler Tablo 4.2'de verilmiştir.









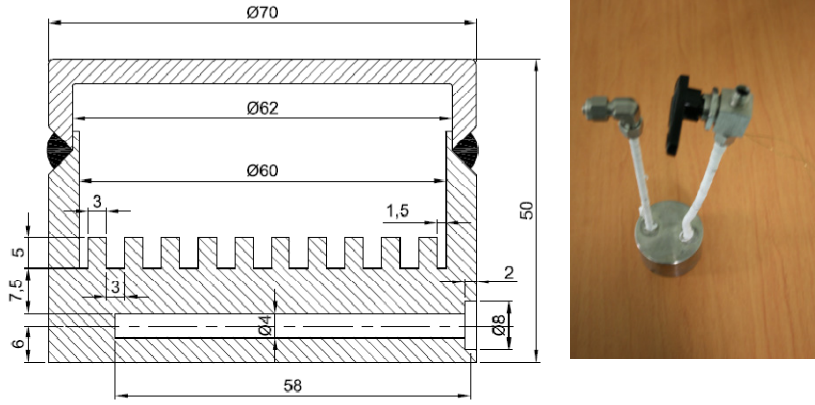
Şekil 4.4. CO₂-06 nolu hücrenin çizimi

4.2. Buhar Basınç Termometre Tasarımı

Tez çalışmasının bu aşamasında CO₂ buhar basınç termometresi yapılarak bu termometrenin termo-fiziksel özelliği üç farklı CO₂ hücresi kullanılarak araştırılmıştır. Bunlardan ilki kısaca VPT₁ olarak kodlanan (Vapor Pressure Thermometer) Buhar Basınç Termometresi olup, çizimi ve görünümü Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu hücre ile ölçümler gerçekleştirilemediği için klasik anlamda kullanılan ve Tablo 5.2'de gösterilen hücrelerden özellikle CO₂-03 nolu hücre kullanılarak buhar basınç termometresi çalışmalarına devam edildi.

Tablo 4.2. Tasarımı yapılan hücrelere ait bilgiler

Hücre No	Çap (mm)	Uzunluk (mm)	Diğer bilgiler
CO ₂ -01	Hücre çapı: 12 Boş hazne çapı:18 Kuyu çapı: 10	Hücre: 115 Hazne:160	
CO ₂ -02	Hücre çapı: 12 Boş hazne çapı:18 Kuyu çapı: 10	Hücre: 115 Hazne:160	
CO ₂ -03	Hücre çapı:36 Kuyu çapı:10	Hücre: 195	
CO ₂ -04	Hücre çapı:30 Kuyu çapı:10	Hücre: 205	
CO ₂ -05	Hücre çapı:16 Kuyu çapı:10	Hücre: 220	
CO ₂ -06 HgCO ₂	Hücre çapı:40mm Hg için Hücre çapı: 28 CO ₂ için Kuyu çapı:10	160 mm Hg için 210 mm CO ₂ için	



Şekil 4.5. Tasarlanan ilk buhar basınç termometresi (VPT₁)

4.3. CO₂ Üçlü Nokta Hücrelerinin Yapımı

Tasarımı yapılan CO₂ üçlü nokta hücresi yapımı, belli özelliklere sahip malzemeler kullanılarak istenilen tasarım yapıldıktan sonra hazırlanan parçaların temizleme, tavlama, kaynak işlemi ve dolum işlemleri yapıldı.

4.3.1. Temizleme işlemi

Sabit noktanın yapımında kullanılan bütün SS parçalar, tasarlanan hücre haline getirilmeden önce ilk olarak temizleme işlemine tabi tutuldu. % 30 distile su ve % 70 HNO₃ karışım hazırlandıktan sonra bütün SS parçalar bir saat bekletilerek temizliği yapıldı. Daha sonra parçalar, distile su kullanarak 8 ila 10 defa çalkalandı ve ardından parçalar ultrasonik banyoda yıkandı.

4.3.2. Tavlama işlemi

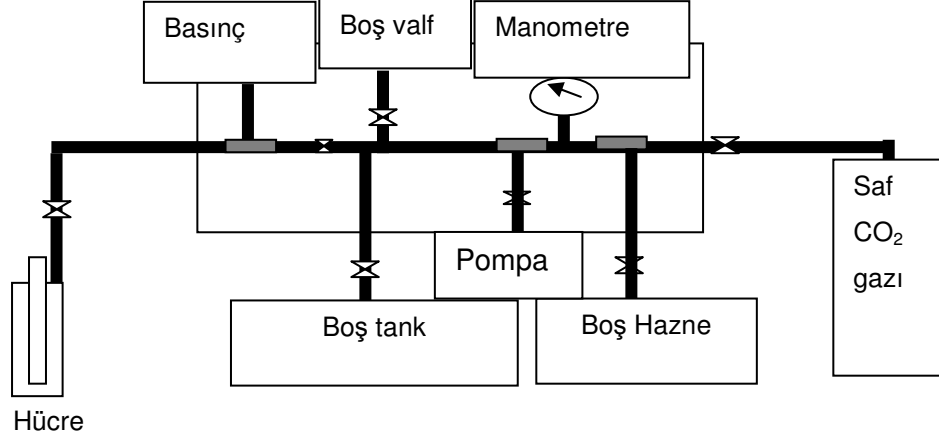
Temizliği yapılan parçalar, 150 °C'de bulunan fırında 4 saat bırakılarak tavlama işlemine tabi tutularak SS parçalarda bulunan son kirlilikler de temizlendi.

4.3.3. Kaynak işlemi

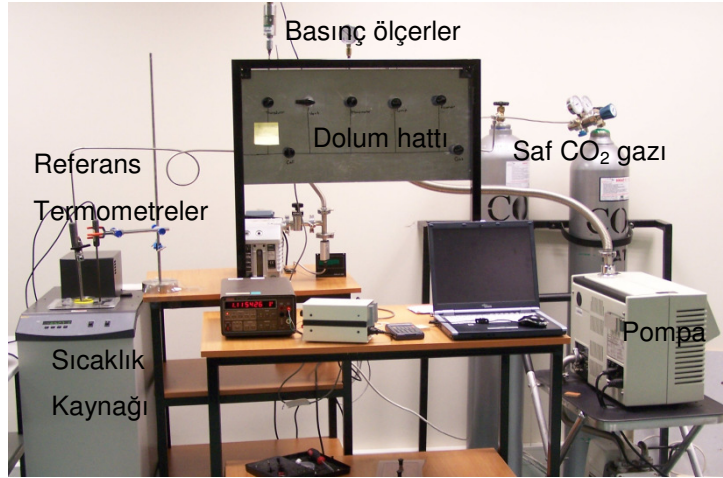
Temizliği yapılan SS parçalar argon kaynağı kullanılarak birleştirilerek Tablo 5.2'deki tasarımlara dönüştürüldü. Kaynak işlemi sonrasında, hücreye dolum yapılmadan önce kaynak nedeniyle oluşan kirlilikleri yok etmek amacıyla tekrar temizlik ve tavlama işlemleri yapıldı.

4.4. Safılığı Yüksek Gazla Hücrelerin Dolum İşlemi

Tez çalışmasının başlangıcında CO₂ gazının tasarlanan hücreye doldurulması için hazırlanan ilk dolum düzeneğinin şematik gösterimi ve fotoğrafı Şekil 4.6'da görülen verilmiştir. Bu düzenek, saf CO₂ gazı, dolum yapılacak gazın aktarıldığı farklı hacimlerdeki boş tank, basınç ölçüm sensörleri ve vakum pompasından oluşmaktadır.



a. Dolum sisteminin şematik gösterimi



b. Dolum sisteminin fotoğrafı

Şekil 4.6. İlk tasarlanan dolum sistemi

Sabit nokta hücresinin dolumu yapılmadan önce hücreye doldurulacak gaz miktarının hesaplanması gerekmektedir. İlk olarak saf CO₂ ile dolumu yapılacak hücrenin hacmi hesaplanarak hücreye aktarılacak gaz miktarı, ideal gaz kanunu kullanılarak hesaplandı.

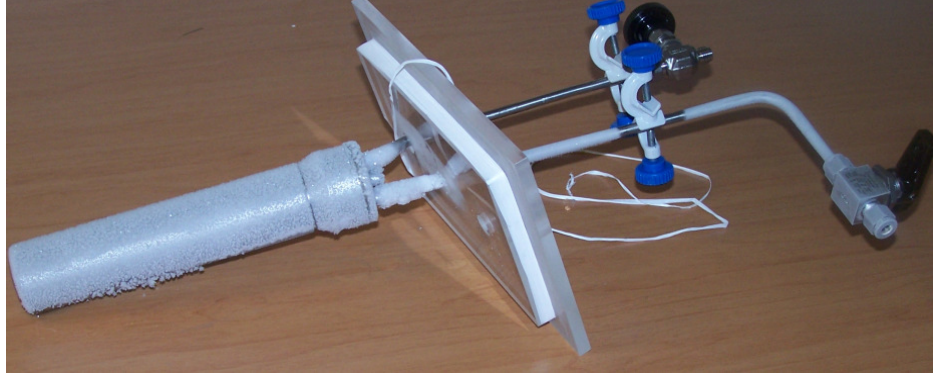
Dolum basıncı hesaplandıktan sonra, istenilen miktardaki gaz, saf CO₂ tüpünden yardımcı tüpe aktarıldı. Dolumun gerçekleşebilmesi için hücrenin oda sıcaklığından hatta CO₂ üçlü noktası sıcaklığından daha düşük bir sıcaklığa sahip bir sistemde durması gerektiğinden ilk olarak hücre, -60 °C sıcaklıkta bulunan bir banyoya yerleştirildi ve dolum için gerekli olan yoğunlaşma işlemi başlatıldı. Yoğunlaşma devam ederek sisteme bağlı olan basınç sensörlerinden gazın tamamen yoğunlaşıp yoğunlaşmadığı gözlemlendi. Böyle bir sıcaklık kaynağı dolum uzun bir zaman alması ve bir miktar gazın hücreye doldurulmaması nedeniyle hücrenin yerleştirileceği daha soğuk bir kaynak ile doldurulmasına karar verildi ve dolum yeniden yapıldı.

Dolumun gerçekleşebilmesi için hücrenin CO₂ üçlü noktası sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta bulunması gerektiğinden, Şekil 4.7'de görülen yaklaşık -196 °C sıcaklığa sahip olan sıvı azota daldırılmıştır. Böylece oda sıcaklığında bulunan CO₂ gazı sıcaklık farkından dolayı hücrenin içine doğru yoğunlaşma başladı. Yoğunlaşma sırasında dolum düzeneği hattında bulunan manometreden gazın tamamen yoğunlaşıp yoğunlaşmadığı gözlemlendi. Sistemde bulunan basıncın tamamen boşaldığı manometreden görüldüğünde ve sıvı azotta bulunan hücrenin etrafındaki kaynama durduğunda, hücrenin hemen üzerinde bulunan valf dolumu tamamlamak için kapatıldı.



Şekil 4.7. Hücrenin daldırıldığı sıvı azot

Dolumu yapılan CO₂-01 hücresi Şekil 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.8. Dolumu yapılan CO₂-01 sabit nokta hücresi

Dolumu tamamlanan CO₂ sabit nokta hücresinin karakterizasyonu için ilk olarak üçlü nokta platosunun elde edilmesi gerekmektedir. Karakterizasyonun yapılabilmesi için hücrenin erime/donma plato sıcaklıklarını oluşturmak için bir sıvı banyo, hücre elde edilen sıcaklığı ve basıncı ölçmek için sırasıyla termometrelere ve manometreye ihtiyaç vardır. CO₂ hücre karakterizasyonu için gerekli olan cihazların listesi Tablo 4.3'de verilmiştir.

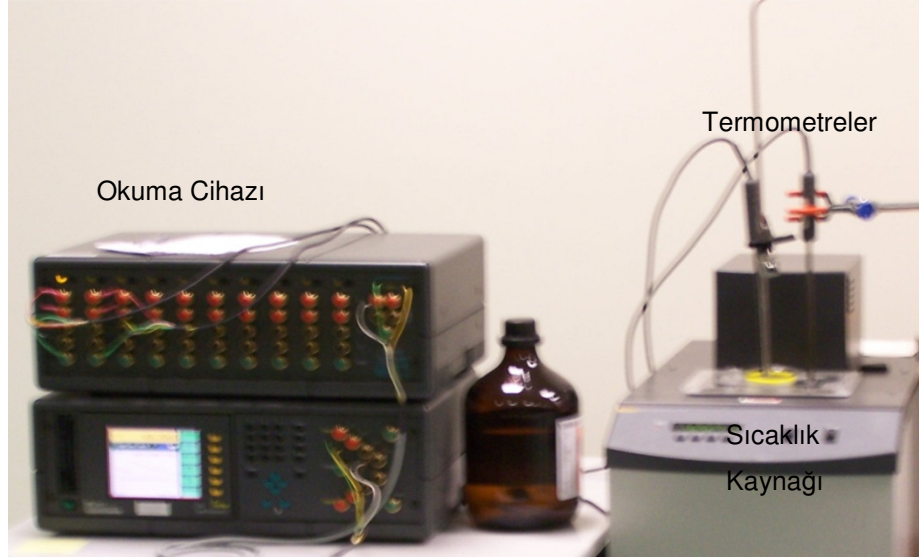
Tablo 4.3. CO₂ hücre karakterizasyonu için kullanılan cihazlar

Cihaz	Üretici	Model	Ölçüm Aralığı	Doğruluk
Direnç Köprüsü	Measurement International	6015T	1,5:1 oranı	20 ppb ($\pm 5 \mu\text{K}$)
Standart Direnç	Tinsley	5685A	100 Ω	2 ppm/yıl
Standart direnç muhafaza banyosu	Isotech	455	23 $^{\circ}\text{C}$	0,002 $^{\circ}\text{C}$
SPRT	Hart Scientific	568o	25 Ω	0,0005 $^{\circ}\text{C}$
Sıvı Banyo	Hart Scientific	7381	-80 $^{\circ}\text{C}$ –100 $^{\circ}\text{C}$	0,007 $^{\circ}\text{C}$
Manometre	Paro Scientific	745	-1 ile 70 bar	% 0,008

4.5. CO₂ Hücre Karakterizasyonunda Kullanılan Ölçüm Cihazlar

CO₂ sabit nokta hücresi karakterizasyonunda kullanılan veri alma ölçüm düzeneği ise Şekil 4.9'daki gibidir. Ölçüm düzeneği sabit nokta hücresi, homojen sıcaklığa

sahip sıcaklık kaynağı, termometre, sıcaklık ve basınç okuma cihazlarından oluşmaktadır.



Şekil 4.9. İlk kullanılan ölçüm düzeneği

Sabit nokta hücresini karakterize etmeden önce karakterizasyonda kullanılan cihazlar ve ölçüm prensibi kısaca şöyledir.

4.5.1. Standart platin direnç termometre

Sıcaklık doğrudan ölçülemediği için, sıcaklık ile fiziksel büyüklüğü değişen bir cihaza ihtiyaç vardır. Bunun için hassas ölçümlerde direncin sıcaklık ile değişiminden faydalanılmaktadır. Sıcaklığın daha hassas ve doğru ölçülmesinde kullanılan cihazlardan biri de standart platin direnç termometre (SPRT)'lerdir.

Sıcaklık ölçümlerinde kullanılan SPRT'nin sıcaklık algılayan sensörü saf platindir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi bu termometrelerin sıcaklık ölçen sensörünün uzunluğu 5 cm olup, sensörü okuma cihazına bağlamak için 4 adet platin tel vakumlu kılıflar içerisinden geçirilmiştir [58]. Uzatma kabloları ile okuma cihazına bağlanan platin teller yardımıyla sıcaklık ölçülmektedir. Boyları 45 cm ile 60 cm arasında değişmektedir. SPRT'leri kullanılacak sıcaklık aralığına göre farklı direnç değerlerinde olabilirler: SPRT'lerin çalışma aralığı 13,8 K ile 961,78 °C arasını kapsar [4]. Fakat hiçbir platin direnç termometre bu sıcaklık aralığında yüksek doğrulukla kullanılamaz. Bunun için bu sıcaklık aralığı belli alt sıcaklık aralıklarına bölünmüştür [59].



Şekil 4.10. Standart platin direnç termometre [57] ve sensör görünümü

13,80 K ile 273,16 K (0,01 °C) arasında genellikle 273,16 K sıcaklığındaki direnç değeri 25 Ω olan kapsül tipi standart platin direnç termometreler kullanılır. 25 Ω 'luk uzun gövdeli standart termometreler ise 83,8058 K ile 933,473 K arasında kullanılmaktadır. 0,2 Ω ve 2,5 Ω 'luk termometreler 273,16 K ile 1234,93 K sıcaklık aralığında kullanılır.

13,8 K ile 1234,93 K sıcaklık aralığında sıcaklık değerleri, standart termometrelerinin belli bir sıcaklıktaki direnç $R_{(t_{90})}$ değerinin standart direnç termometrelerinin suyun üçlü noktasındaki direnç $R_{(0,01^{\circ}C)}$ değerine oranlanması ile tespit edilir. Bu oran,

$$W(t_{90}) = \frac{R_{(t_{90})}}{R_{(0,01^{\circ}C)}} \quad (4.1)$$

şeklinindedir. Görüldüğü gibi sıcaklık ölçümleri doğrudan sıcaklık yerine direnç okuyarak yapılmaktadır. Ölçümlere başlamadan önce SPRT, ITS-90 sıcaklık ölçeğine göre sabit noktalarda kalibrasyona tabi tutulur.

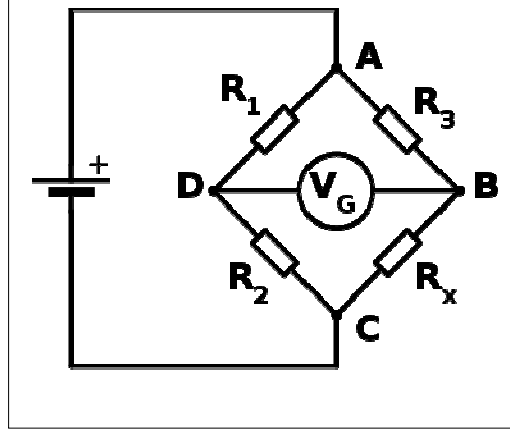
4.5.2. Elektriksel ölçüm cihazı

Elektriksel ölçüm sisteminin iki ana bileşeni vardır: bunlar direnç köprüsü ve standart dirençtir. Yüksek doğruluktaki ölçümlerin yapılabilmesi için standart direncin muhafaza edildiği banyo ve direncin köprüye bağlantısının yapıldığı özel kablolarda çok önemlidir.

4.5.2.1. Direnç köprüsü

SPRT'lerin ölçümünü yapan cihaz olan direnç köprüsü, Şekil 4.11'de görülen Wheatstone köprüsü [60] çalışma prensibine dayalıdır. Wheatstone köprüsü, 1833 yılında Samuel Hunter Christie tarafından icat edilmiş olup, cihazın geliştirilmesi ve yayınlattırılması Sir Charles Wheatstone tarafından yapılmıştır. Şekil 4.11'den de

anlaşılacağı üzere bir köprü devresinin iki bacak dengeleyerek bilinmeyen bir elektrik direncinde ölçmek için kullanılır ve çalışması aslında potansiyometreye benzer.



Şekil 4.11. Wheatstone devresi

Çalışma prensibi, R_x ölçülecek bilinmeyen direnci; R_1 , R_2 ve R_3 bilinen direnç olup, R_2 'nin direnci değişken olup, ayarlanabilir. Bilinen bacadaki iki direncin oranı yani R_2 / R_1 , bilinmeyen bacak (R_x / R_3) içinde oranına eşit olması durumunda, daha sonra B ve D noktaları arasındaki gerilim sıfır olacak ve V_G galvanometresinden akım akmayacaktır. Bu duruma ulaşılan kadar, R_2 direnci değiştirilecektir. Akım yönü, R_2 'nin çok yüksek veya çok düşük olduğunu gösterir. Köprünün denge konumuna gelmesi, Denklem (4.2)'nin sağlanması anlamına gelecektir [60].

$$\frac{R_x}{R_3} = \frac{R_2}{R_1} \quad (4.2)$$

Eğer R_x bilinmeyen direnç ve R_1 , R_2 ve R_3 'de değerleri bilinen dirençler ise, R_x değeri hesaplanabilir.

Şekil 4.12'de gösterilen doğru akım direnç köprüleri, oldukça hassas ve çok düşük belirsizlik gerektiren ölçümlerde kullanılırlar. Kullanılan bağlantı tellerinin dirençlerinden ve akımın kararlılığından etkilenmediği ve aynı zamanda dirençlerin her biri kendi güç seviyesinde ölçüldüklerinden oldukça kullanışlıdır.



Şekil 4.12. Direnç köprüsü [61]

Milikelvin (mK) mertebesinde ölçümlerin gerçekleşmesi için SPRT ölçümleri çok hassas direnç köprüsü ile yapılır. Metroloji laboratuvarları tarafından sıcaklık ölçümlerinde kullanılan direnç köprüsü, SPRT'nin direnç değerinin okunabilen en yüksek doğruluğa sahip cihazdır. Köprünün doğruluğu 20 ppb ($\pm 5 \mu\text{K}$) ve çözünürlüğü 1 ppb (part per billion) yani milyarda bir'dir. Ölçümleri düşük frekansta yapabilen direnç köprüsünden elde edilen direnç oran değerinden de t_{90} sıcaklığına dönüşüm ITS-90 Denklemleri kullanılarak elde edilir. Bu Denklemlerden elde edilen bilinmeyen katsayılar kullanılarak okunan direnç değerleri sıcaklığa dönüştürülür [61].

4.5.2.2. Standart direnç

Köprüden R_t / R_s oran değerini elde etmek için R_s anahtarına 100 Ω 'luk standart direnç bağlanır. Şekil 4.13'de gösterilen 5685 A model standart direncin yıllık doğruluğu 2 ppm olup, $23,00 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,005 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık değişimi olan yağ banyosunda saklanır [62]. Direnç oranı okumada kullanılan standart direncin değeri $99,99956 \Omega \pm 0,0000005 \Omega$ 'dur.

Banyo sıcaklığına bağlı olarak direnç değerinde de değişimler olur. Her direnç, kendine özgü farklı sıcaklık katsayısına sahiptir ve bu tamamen direncin yapısıyla ve nominal değeri ile ilgilidir. Dirence ait σ ve θ sıcaklık katsayılarının bilinmesi ile Denklem (4.3) kullanılarak herhangi bir sıcaklık değişim için direnç değerini hesaplamak mümkündür [63].



Şekil 4.13. Standart direnç [62]

$$R_t = R_{t_0} [1 + \sigma(t - t_0) + \theta(t - t_0)^2] \quad (4.3)$$

Denklemdede;

R_t = t °C'deki direnç değeri, (Ω)

R_{t_0} = t_0 °C'deki direnç değeri, (Ω)

σ = t °C'deki eğrinin eğimi (ppm/°C)

θ = Eğrinin eğimindeki değişme oranı (ppm/°C²)

4.5.2.3. Standart direnç muhafaza yağ banyosu

Standart dirençleri muhafaza etmenin en iyi yolu, iyi bir sıcaklık kontrolü olan yağ banyosu içerisinde bulundurmadır. Yağın büyük bir ısı kapasitesi olduğundan, dirençten yağa etkili bir ısı geçişi olur. Böyle bir yağ banyosunun sıcaklığının ± 2 mK ile kontrolü oldukça zordur. Yağ banyosunun kontrolü, direncin ölçümünde ihtiyaç duyulan doğruluğa bağlı olarak değişir.

4.5.2.4. Kablolar

Düşük gürültülü ölçümler yaparken cihazın doğruluğunun yanı sıra, cihaza yapılan bağlantılarda kullanılan kablolarda oldukça önemlidir. Özellikle yüksek değerli direnç ölçümlerinde koaksiyel veya triaksiyel diye adlandırılan ekranlı kablolar kullanılmalıdır. Koaksiyel kablonun merkezinde iletken kablo, kablonun dışında yalıtkan bir tabaka, onun üzerinde ekran ve en dışta ise yalıtkan dış yüzey bulunmaktadır.

Sıcaklık ve direnç ölçümlerinde iki uçlu ve dört uçlu olmak üzere iki tip bağlantı yapmak mümkündür. Sıcaklık ölçümleri için yapılan ölçümlerde termometrenin direnç değerlerinin küçük olması nedeniyle, bağlantı tellerinden gelen direnç etkisini

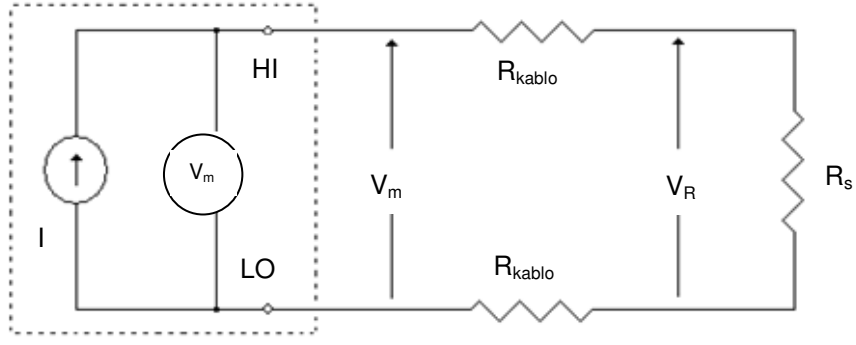
azaltmak için dört uçlu ölçüm yönteminin kullanılması uygun olmaktadır [64]. Çünkü kablolardan kaynaklanan elektriksel dirençler, termometre direncine seri bağlı bir direnç etkisi yaratır. Bu yüzden ölçülen direnç değeri toplam direnç değeri olarak karşımıza çıkar. Bu durum, olması gereken sıcaklık değerinden daha büyük bir değer ölçerek hata yapmamıza neden olur.

Daha uzun ve/veya daha küçük çapa sahip kablolar, daha büyük kablo direnç etkisi yaratarak önemli ölçüm hatalarına neden olur. İki uçlu direnç ölçümleriyle bu tip bir hatayı ortadan kaldırmak mümkün değildir. Bu sebeple iki uçlu direnç ölçümü tavsiye edilmez ve bunun yerine yüksek doğrulukla bir ölçümü gerçekleştirmek için Şekil 4.14'de gösterilen dört uçlu direnç ölçüm yönteminin kullanılması uygundur.

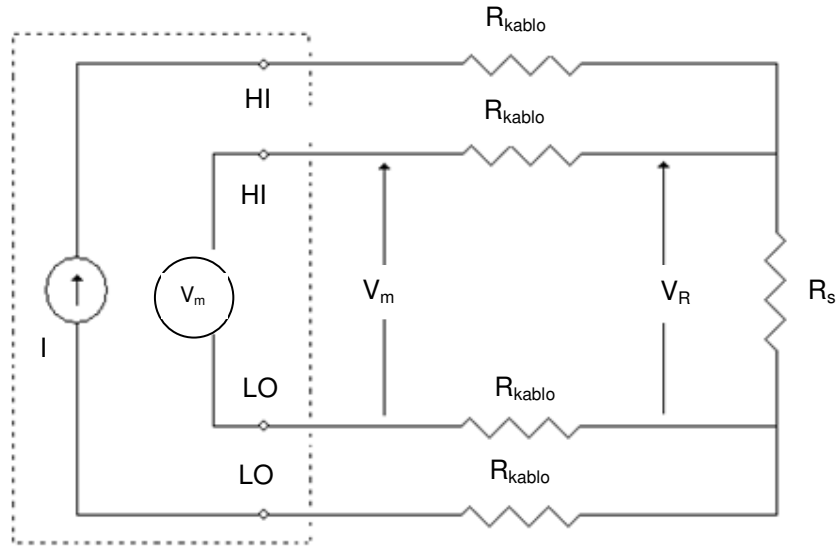
İstenilen yüksek doğruluğa ancak dört uçlu bağlantı yapılarak ulaşılabilir. Termometrenin ölçme akımı devredeki ana güç kaynağı üzerinden elde edilir. Direnç üzerindeki gerilim düşmesi uzatma telleri üzerine gönderilir. Eğer ölçme devresi yüksek bir giriş empedansına sahipse uzatma kablolarından gelen etki ve temas noktalarındaki ek direnç etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Böylece elde edilen gerilim düşmesi uzatma kablo dirençlerinden bağımsız olur.

4.5.3. Gaz - vakum sistemi ve sistemin iyileştirilmesi

Tez çalışmasının ilk aşamalarında, Şekil 4.6'daki görülen dolum ve ölçüm sistemi kullanıldı. Bu sistem, Laboratuvar imkanları ile kurulmuş bir sistem olması nedeniyle yüksek vakuma ve ölçüm sırasında ise yüksek basınca dayanabilmesi için paslanmaz çelik bağlantı boruları kullanıldı. Sistemde bulunan vakum pompasına, hücreye ve gaz girişine yapılan ara bağlantılarda SS borular hafif spiral şekil verilerek bağlantılar yapıldı. Ölçümler sırasında turbo moleküler ve/veya mekanik vakum pompası çalışırken ölçüm düzeneğinde titreşim problemi ortaya çıkmış olup, hat basıncını ölçen basınç dönüştürücüsünün ve hücredeki basınç değerini yüksek hassasiyette ölçen olan kuartz esaslı manometrenin titreşimden etkilendiği gözlemlendi. Titreşimi gidermek için esnek borular, ölçüm düzeneğinde yer alan tüm elemanlar arasına yerleştirilmiştir. Böylece ölçüm düzeneğinde elemanlar arasında hareket kabiliyeti de arttırmış oldu.



a. İki uçlu ölçüm

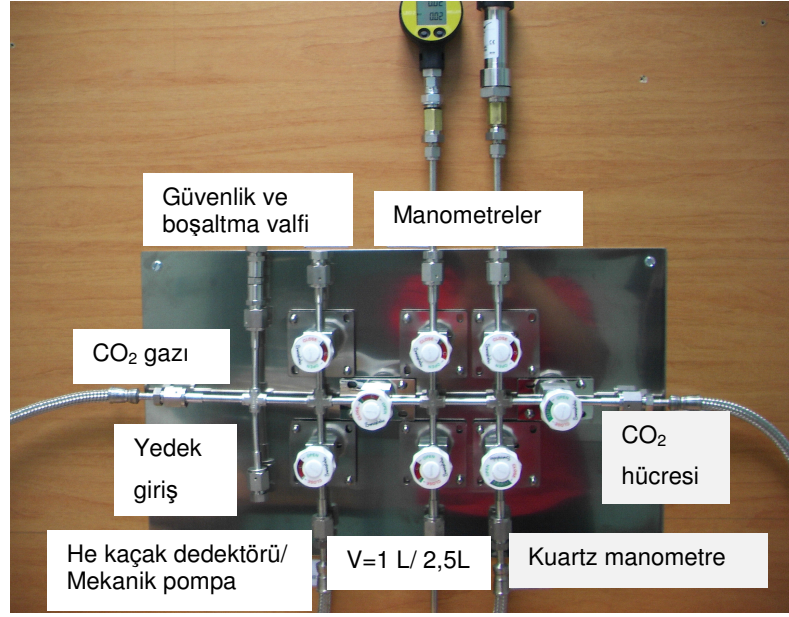


b. Dört uçlu ölçüm

Şekil 4.14. İki ve dört uçlu direnç ölçüm yöntemleri

Ayrıca sistemde kullanılan bağlantı elemanlarının yüksek vakum seviyesine uygun olmaması ve dolun ve/veya ölçüm yaparken sistemde oluşan küçük hareketler/yer değiştirmeler basınç/vakum değerlerinin değişmesine aynı kaçak oluşumuna neden olmuş olup, bu kaçaklar, "He kaçak dedektörü" kullanılarak tespit edildi. Tespit edilen kaçakları bertaraf etmek oldukça zaman almış, hatta zaman zaman sistemin tamamen sökülerek yeniden monte edilmesine ihtiyaç duyuldu. Kaçağın giderilmesi için alınan önlemlerin yeterli olmaması ve tekrar aynı sorunların yaşanması nedeniyle ölçüm sistemi VCR (Vacuum Coupling Radiation) yüksek vakum bağlantıları kullanılarak yeniden tasarlandı. Yeni tasarlanan sistem ile 10^{-8} Pa vakum seviyelerine ulaşmak mümkün oldu.

Hem titreşim hem de kaçak sorunlarını gidermek için CO₂ sabit noktası hücresinin dolumu ve ölçümünde Şekil 4.15'de gösterilen yüksek kapasiteli gaz ve vakum sistemi kullanılmıştır. Sistem, mekanik, turbo moleküler pompa ve vakum göstergesinden oluşan pompalama ünitesi, saf CO₂ tüpü, güvenlik ve boşaltma valfi, 1 L, 2,5 L ve 10 L hacimlerde gaz depolama imkanı veren boş, kapalı kaplardan oluşan hacimler, hattın basıncını ölçmek için manometre ve hücrenin basıncı ölçmek için ise kuartz manometreden oluşmaktadır.



Şekil 4.15. Geliştirilen gaz vakum sistemi

Helyum kaçak detektörü olan mekanik ve turbo moleküler pompa ünitesi, hücreye gaz doldurmadan önce hücre dahil sistemde kaçak olup olmadığını taramak için kullanıldı. Şekil 4.15'deki bütün parçalar vakumlandıktan sonra sisteme CO₂ gazı verilerek ve daha sonrasında birkaç kez mekanik veya turbo moleküler pompa çekilerek temizlendi. Böylece sistemde kalan seyreltik kirlilikler yok edildi.

4.5.4. Basınç ölçerler

Ölçüm sisteminde, en az iki adet basınç sensörü bulunmaktadır. Bunlardan biri hat üzerinde bulunan basıncı ölçmekte olup, 0 ile 7 MPa aralığında çalışan Şekil 4.16'da görülen kuartz esaslı Digi Quartz Pressure Instrumentation - Paroscientific 745-10K model basınç ölçerin çözünürlüğü ve doğruluğu tüm aralığında sırasıyla % 0,0001 ve % 0,008'dir [65].



Şekil 4.16. Referans basınç ölçer [65]

4.5.5. Sıcaklık kaynakları

Sıcaklık ölçümlerinde dikkat edilmesi gereken en önemli şartlardan biri, kararlı ve özdeş sıcaklık ortamının olmasıdır. Kaynak olarak kullanılan ortam sıcaklığının en iyi şekilde bilindiği takdirde doğru ve güvenilir ölçüm gerçekleşir. Bunun için sabit noktaların donma, erime, üçlü nokta platolarını gerçekleştirmek için kullanılan fırının/banyonun homojen sıcaklığa sahip olması gerekir.

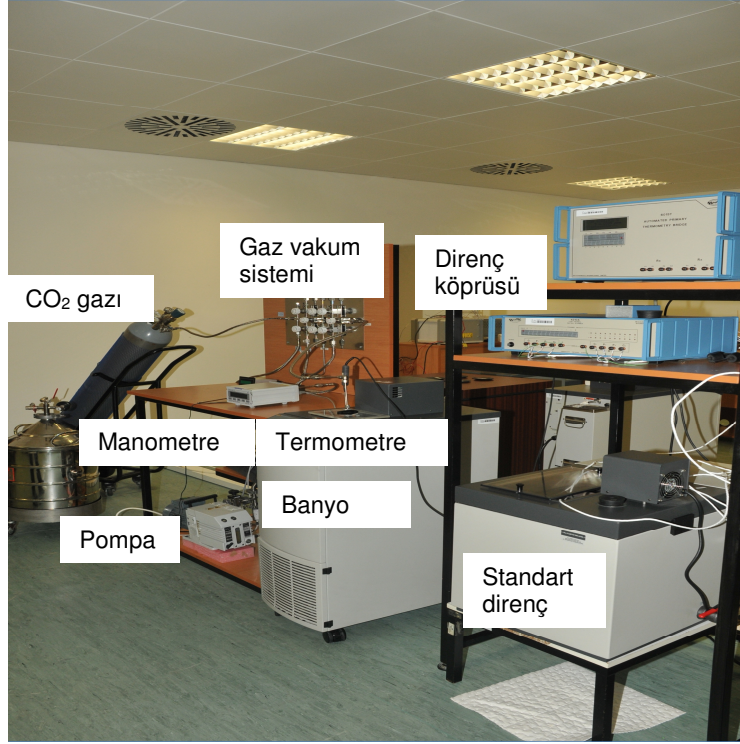
Ayrıca ölçümlerin değerlendirilmesinde ve belirsizlik hesaplarında ne tür sıcaklık kaynağının kullanıldığı önemlidir. Sıvı banyolar, güvenilir sıcaklık kaynakları olup, içine konulan sıvının ölçümlere uygun özellikte olması gerekir. Ölçümlerde kullanılan sıcaklık banyosunun içine saf etil alkol konulmuş olup, kararlılığı ve sıcaklık dağılımı sırasıyla 0,006 °C ve 0,007 °C'dir [66].

4.6. CO₂ Üçlü Noktasının Oluşturulması Prosedürü

Sabit noktaların gerçekleştirimi, ısıl dengedeki sıvı-katı fazlarının elde edilmesi ile gerçekleşir. Ölçülmesi istenilen denge sıcaklığı olan sıvı-katı arayüzeyi, standart platin direnç termometresinin (SPRT) sıcaklığa duyarlı olan sensörünün etrafını mümkün olduğunda sarması gerekir. Sabit nokta hücresinde erime ve donma deneyleri yapılırken sıvı-katı denge şartlarının sağlanması gerekir. Sabit nokta hücresi erime ve donma noktası sıcaklığının tespit edilmesi için hücre ve ITS-90'ın öngördüğü şekilde hazırlanması gerekir [3, 8, 9].

Yüksek saflığa sahip malzeme ile dolumu yapılan hücrenin üçlü nokta platosunun elde edilmesi gerekir. Hücre içinde bulunan gaz, belirli bir sıcaklıkta sıvı halde ise donmaya (katı halde ise erimeye) başlar. Bu sıcaklığa erime veya donma sıcaklığı denir. Hücre içindeki malzemenin tamamı sıvı veya katı hale geçinceye kadar sıcaklık değişmeyip erime veya donma sıcaklığında sabit kalır. Saf malzemelerin

erime ve donma sıcaklıkları aynıdır. Faz geçişinin gözlemlendiği ölçüm sistemi Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Sabit nokta ölçüm sistemi

Sabit nokta hücresi kararlı sıcaklığa sahip sıcaklık kaynağına yerleştirilir. Değeri iyi bilinen SPRT, hücre kontrol termometresi olarak hücre içine yerleştirildi. Kaynağın sıcaklığını üçlü nokta sıcaklığından 4 K aşağısına ayarlanarak sıvı fazdan katı faza geçiş gözlenir. Faz geçişi tamamlandıktan sonra termometre sıcaklık kaynağının bulunduğu değeri okumaya başlar.

Donma işlemi tamamlandıktan sonra, banyonun sıcaklığı üçlü nokta sıcaklığının 2 K daha yüksek sıcaklığa ayarlanır ve böyle erime gerçekleştirerek CO₂ üçlü noktası platosu elde edilir.

5. CO₂ ÜÇLÜ NOKTA KARAKTERİZASYONU VE BUHAR BASINÇ TERMOMETRE ÖLÇÜM SONUÇLARI

Tez çalışması için farklı tasarım ve boyutlara sahip CO₂ hücreleri içinden sıcaklık ölçümleri için en uygun hücreler yapıldı. Bu hücrelerin ilk hazırlanan ölçüm düzeneği ve daha sonra iyileştirilen düzeneği kullanılarak ölçümleri alındı. Hücrelerin seçilmesi için üçlü nokta platolarının elde edilerek çalışmanın devamında kullanılacak hücrenin seçilmesi sabit nokta gerçekleştirimi ile sağlanmış olup, seçilen hücre ile metrolojik karakterizasyonu yapıldı.

Tez çalışmasının son kısmında ise sıcaklık–basınç ilişkisi veren çalışma yapılmış olup, literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldı. Ayrıca yapılan ölçümlere ait belirsizlik hesaplamaları da bu bölümde sunulacaktır.

5.1. İlk Oluşturulan Ölçüm Düzeneği ile Elde Edilen Sonuçlar

İlk oluşturulan ölçüm düzeneği ile ilk tasarlanan olan hücre olan CO₂-01 hücreni dolumu yapılmıştır. Dolum yapılacak gazın tedarikçi firması gazın % 99,99 saflıkta olduğu belirtmesine rağmen ellerinde herhangi bir ölçüm sertifikası mevcut değildir. CO₂-01 nolu hücrenin dolumu bu gaz kullanılarak yapılmıştır.

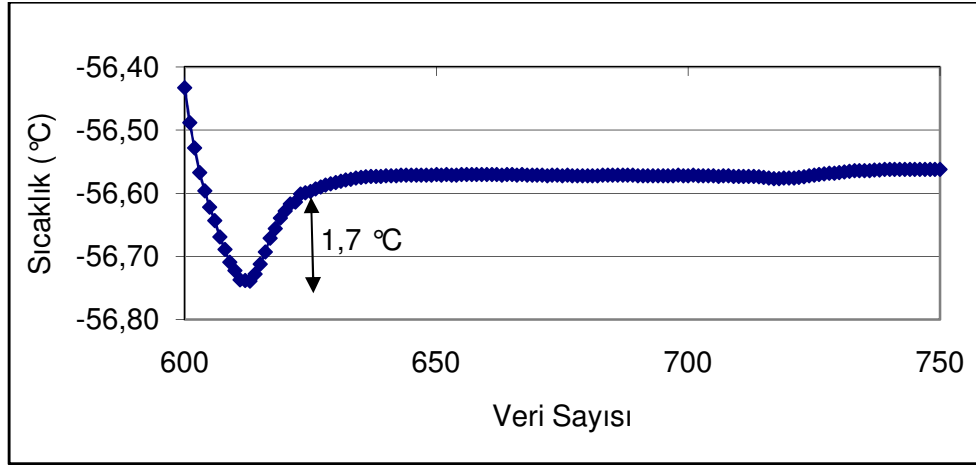
Tablo 4.2’de verilen CO₂ sabit nokta hücrelerinin dolumu esnasında yapılan hesaplamalar Tablo 5.1’de verilmiştir. Hesaplamalarda, gazın dolum öncesi bulunduğu hacim büyüklüğü ise 1 L ve/veya 2,5 L’lik hacimler kullanılmış olup, yoğunluk 1,18038 g/cm³ ve Z sıkıştırabilirlik faktörü hesaplanan basınç değerlerine göre farklılık göstermektedir.

Dolumu tamamlanan CO₂ sabit nokta hücrenin karakterizasyonu için ilk olarak üçlü nokta platosunun elde edilmesi gerekmektedir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.9’daki sırasıyla ilk dolum/ölçüm düzeneği ve veri alma ölçüm sistemi ile CO₂-01 kodlu hücrede elde edilen üçlü nokta platoları Şekil 5.1’de görülmektedir. Ölçümlerde kullanılan referans termometre ITS-90 göre sabit noktalarda kalibre edilmiş olup, termometrenin okuduğu direnç değerlerini sıcaklığa dönüştürmek için ilgili katsayılar elde edilmiş. Bu katsayılar Şekil 4.9’da görülen okuma cihazına girildiğinde cihaz termometreye ait sıcaklık değerlerini okumaktadır.

Tablo 5.1.Sabit nokta hücrelerin dolumu için yapılan hesaplamalar

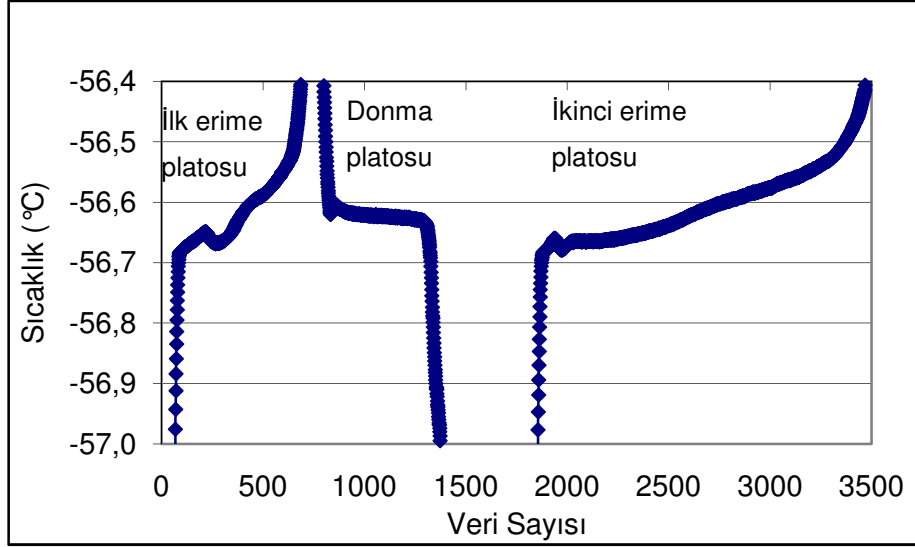
Hücre	Sıvı Hacmi (cm ³)	Kütle (g)	Mol sayısı (mol)	Dolum basıncı (bar)	Hücre içi basınç (bar)
CO ₂ -01	165	194	4,42	110	294
CO ₂ -02	46	54,3	1,23	30	82
CO ₂ -03	53	62	1,42	35,4	94
CO ₂ -04	63	74,2	1,68	42	112
CO ₂ -05	12,1	14,3	0,32	8,1	22
CO ₂ -06	85	100	2,28	56	151

Şekil 5.1'de aşırı soğuma ve ardından elde edilen donma platosu, Şekil 5.2'de peşi sıra elde edilen platolar görülmektedir.



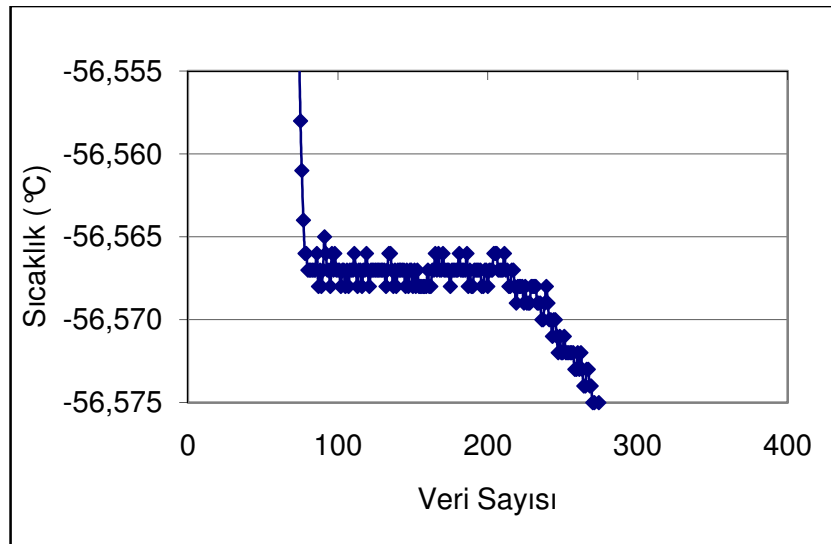
Şekil 5.1. Aşırı soğuma ve donma platosu

Şekil 5.1'den görüldüğü gibi CO₂ sıvıdan katı faza geçiş yapması için üçlü nokta sıcaklığının yaklaşık 1,7 K aşırı soğuma yapması gerekmektedir. Katılaşmanın başlaması için hücrenin bulunduğu banyonun sıcaklığı, üçlü nokta sıcaklığının 4 K aşağıdaki bir sıcaklığa ayarlandı.



Şekil 5.2. İlk erime, donma ve erime platoları

Şekil 5.2'deki platonun en küçük aralığı 0,1 °C karşılık gelmekte olup, ilk elde edilen hücrenin platosu sıcaklık değeri yaklaşık -56,67 °C ve kararlılığı ise yaklaşık 0,05 °C'dir. Bu değer ilk elde edilen sıcaklık plato değeri olması bakımından önemlidir. Ama aslında sabit nokta gerçekleştirimi için daha hassas platoların elde edilmesi gerekir. Elde edilen ölçümü iyileştirmek için banyonun sıcaklık ayarlarında ayarlamalar yapıldı. Yapılan ayarlamalar sonrasında elde edilen erime ve donma platoları Şekil 5.3'de görülmektedir.



Şekil 5.3. CO₂-01 hücresinin donma esnasındaki platosu

Banyo ayarlamaları tamamlandıktan sonra elde edilen diğer platolardan seçilen ölçümlere ait ortalama sıcaklık, alınan platonun standart sapması ve plato süresi bilgisi Tablo 5.2'de verilmiştir.

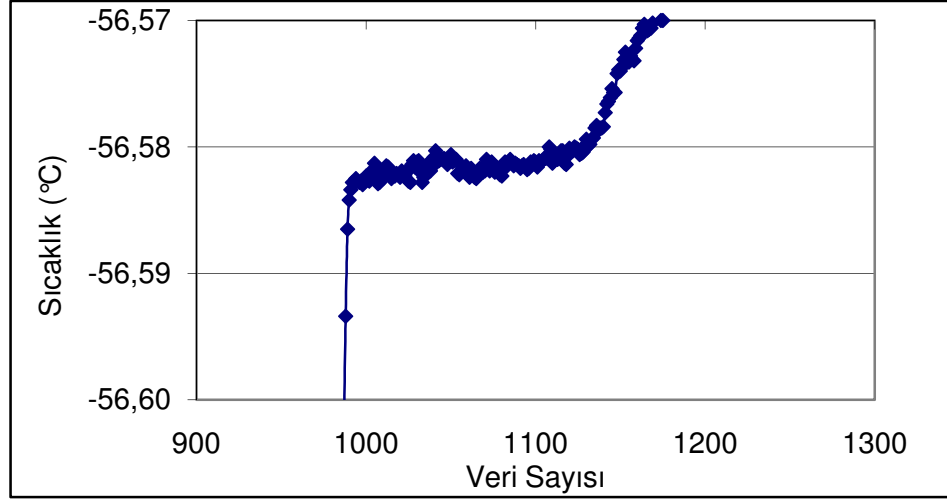
Tablo 5.2. Platolara ait ortalama, standart sapma ve süre bilgileri

Ortalama Sıcaklık (°C)	Standart Sapma (°C)	Plato süresi (saat)
-56,5694	0,00058	2,0
-56,5673	0,00077	1,5
-56,5678	0,0269	2,5

5.2. Optimum Sabit Nokta Hücresinin Seçilmesi

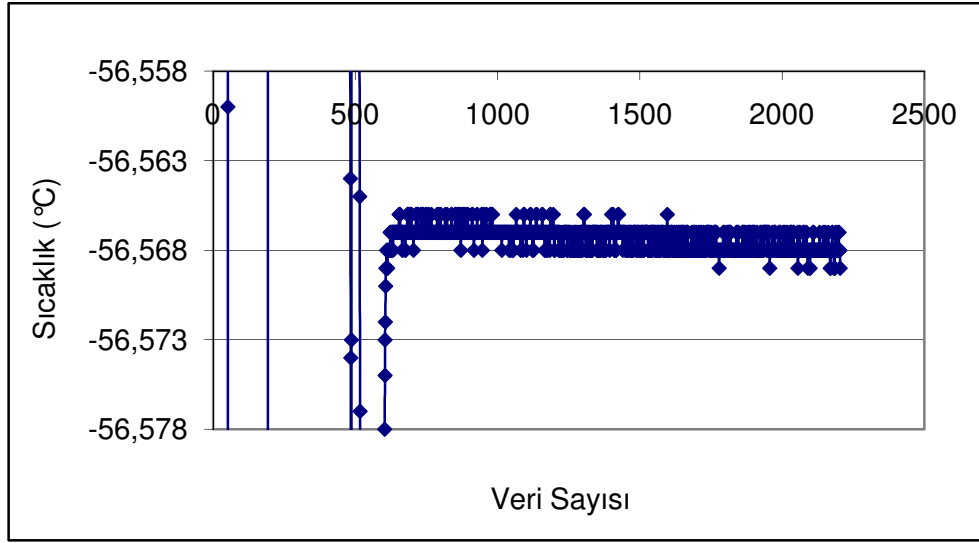
Yeni ölçüm düzeneği ve ölçüm sistemi kullanılarak Tablo 5.2'de verilen farklı tasarımdaki hücrelerin dolum işlemi tamamlandıktan sonra en iyi üçlü nokta sıcaklık değerini veren hücreyi seçmek için ilk olarak üçlü nokta platoları elde edilmesi gerekmektedir [8,9].

Dolumu yapılan CO₂ sabit nokta hücrelerinin, üçlü nokta sıcaklıklarının tespiti için hücrenin platoları elde edilmiştir. Plato ölçümlerini yapabilmek için ölçüm düzeneğinin uygun şekilde hazırlandıktan sonra sabit nokta hücresi kararlı sıcaklığa sahip sıcaklık kaynağına ve kalibreli bir SPRT, sıcaklık değerini ölçmek amacıyla hücre içine yerleştirilir. Bölüm 4.6'da anlatılan prosedüre göre üçlü nokta platoları elde edilir. Farklı boyutlarda dolumu yapılan hücreler ile elde edilen üçlü nokta platoları sırasıyla Şekil 5.4 ve Şekil 5.8 arasında verilmiştir.



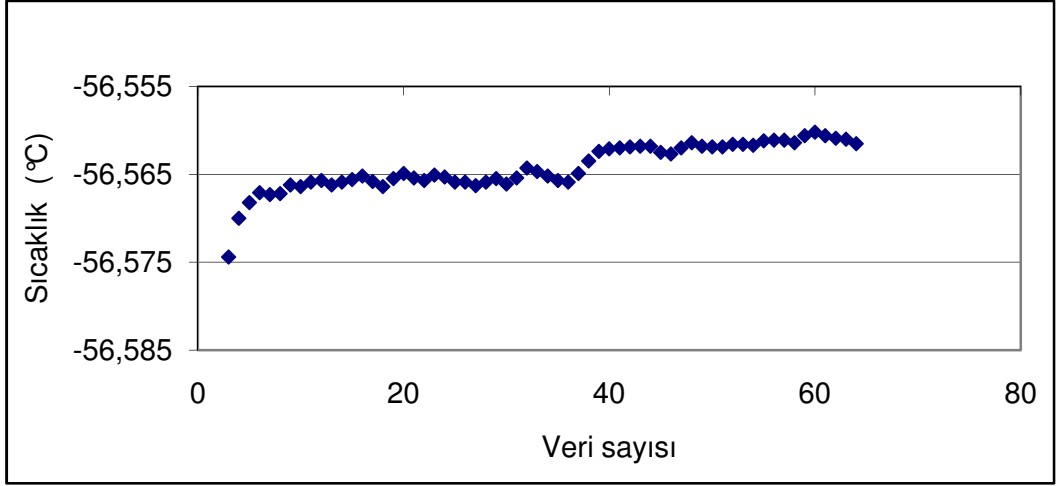
Şekil 5.4. CO₂-02 hücresine ait üçlü nokta platosu

CO₂-02 nolu hücre ile elde üçlü nokta platosu 2 saat devam etmiş ve plato ve kararlılık değerleri sırasıyla -56,5815 °C ve 0,7 m°C'dir.



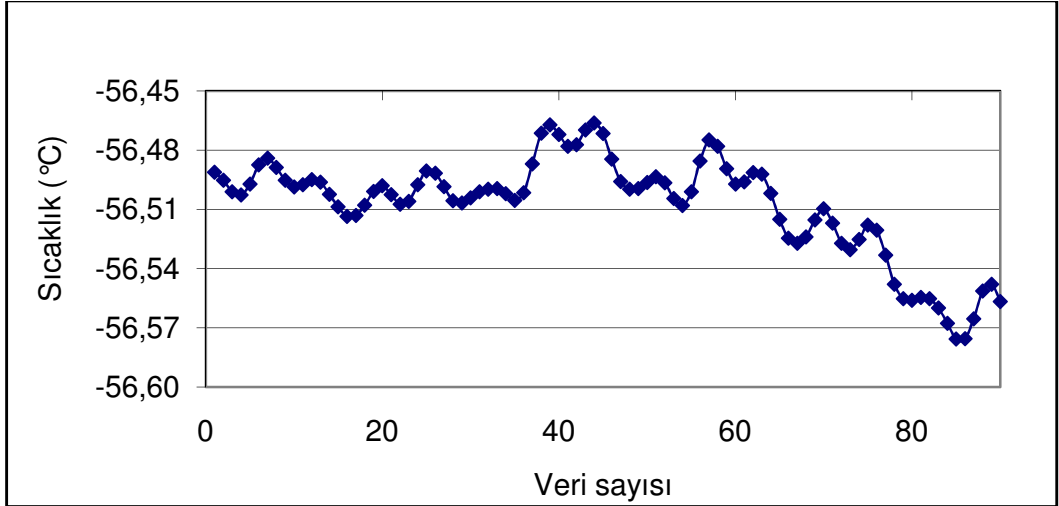
Şekil 5.5. CO₂-03 hücresine ait üçlü nokta platosu

CO₂-03 nolu hücrede 15 saniyede alınan ölçümlerin 5 saat süren üçlü nokta plato değeri -56,5673 °C olup, kararlılığı 0,59 m°C'dir.



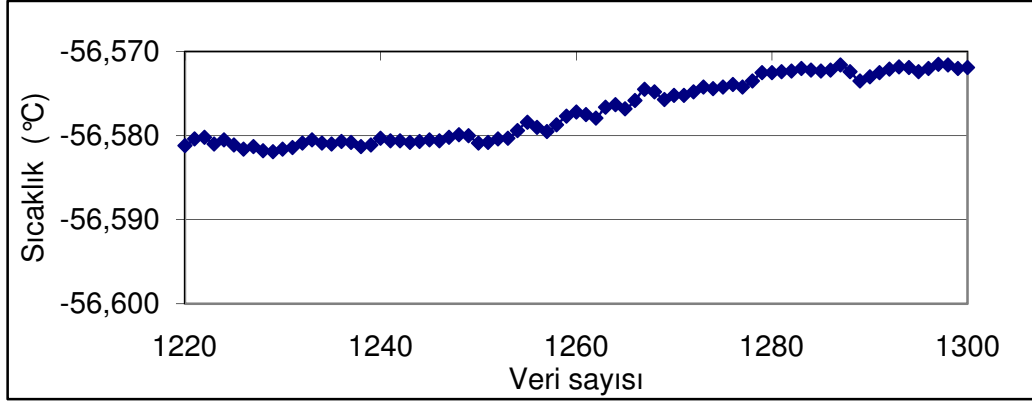
Şekil 5.6. CO₂-04 hücresine ait üçlü nokta platosu

CO₂-04 nolu hücre ile yaklaşık 1 saat süren üçlü nokta plato değeri -56,5656 °C olup, kararlılığı 0,5 m°C'dir.



Şekil 5.7. CO₂-05 hücresine ait üçlü nokta platosu

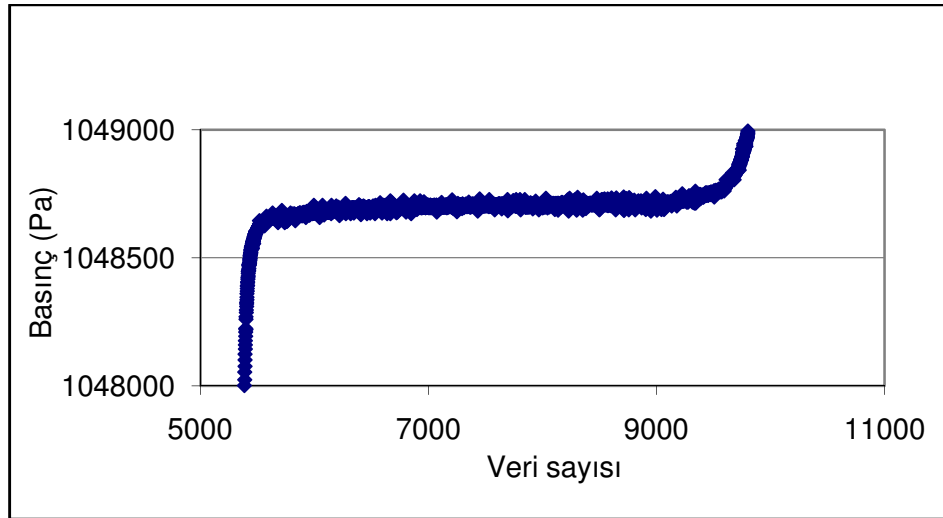
CO₂-05 nolu hücre ile elde edilen üçlü nokta platosu 16 dakika sürmüş olup, plato değeri -56,50 °C ve ölçümlerin kararlılığı ise 0,03 °C'dir.



Şekil 5.8. CO₂-06 hücre sine ait üçlü nokta platosu

CO₂-06 nolu cıva ve karbon dioksit kullanılarak hazırlanan ikili hücrede, -56,580 °C sıcaklık değeri civarında plato elde edilmiştir. Bu değer üçlü nokta sıcaklığından oldukça uzak bir değerdir.

CO₂-06 nolu ikili hücre ile alınan cıva üçlü noktasındaki basınç ölçüm grafiği Şekil 5.9'da görülmektedir.



Şekil 5.9. CO₂-06 hücre sine ait üçlü nokta basınç platosu

Genel olarak oluşturulan platolar literatürdeki veriler ile 5 mK ila 10 mK farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıkların nedeninin büyük olasılıkla kullanılan gazın içindeki safsızlıklardan kaynaklanmakta olup bu konuda daha detaylı çalışma yapılacaktır. Bunun yanı sıra plato ölçümü esnasında Şekil 4.6'daki sistemde oluşan kaçak ve titreşim ölçümleri etkilediği gözlenmiştir. Yeniden ölçümlere başlamadan önce ölçüm düzeneği ile yaşanan sorunların giderilmesi çalışmaları yapılmıştır. Yapılan iyileştirmeler sonrasında Şekil 4.6'daki dolun düzeneği yerine Şekil 4.15'de verilen

düzenek ve ayrıca sıcaklık/direnç okuma cihazı olarak Şekil 4.12'deki direnç köprüsü ve diğer cihazlar kullanıma alınmıştır.

Ayrıca elde edilen üçlü nokta sıcaklık platoları arasındaki fark dolundan kullanılan gazın içindeki safsızlıkların sıcaklık değeri üzerine olumsuz etkilerini de göstermektedir.

5.3. CO₂ Hücresinin Metrolojik Karakterizasyonu

Tez çalışması için farklı tasarım ve boyutlara sahip CO₂ hücreleri içinden sıcaklık ölçümleri için en uygun hücreler seçildikten sonra çalışmalar CO₂-03 nolu hücre ile devam etmiştir. Önceki yapılan çalışmalarda dolunda kullanılan gazın safsızlığı hakkında net bilgi yoktu, bu çalışmalar devam ederken Air Product firmasında yeni saf karbon dioksit gazı temin edildi. Temin edilen gazın içinde bulunan safsızlıklar Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. CO₂ gazı içinde bulunan safsızlıklar

Safsızlıklar	Miktarı (ppm*)
O ₂	< 10
H ₂ O	< 7
CO	< 2
CH ₄	< 5
N ₂	< 25

*ppm: (part per million) milyonda bir

Tablo 5.3'de görülen safsızlıklara sahip gaz ile dolumu yapılan CO₂-03 nolu hücrenin metrolojik olarak karakterizasyonu yapılmıştır. Metrolojik karakterizasyonu ise,

- Sıcaklık ve basınç platosunun oluştuğu üçlü nokta platosunun elde edilmesi,
- Basınç–sıcaklık ilişkisinin tespit edilmesi,
- Daldırma derinliği testi,

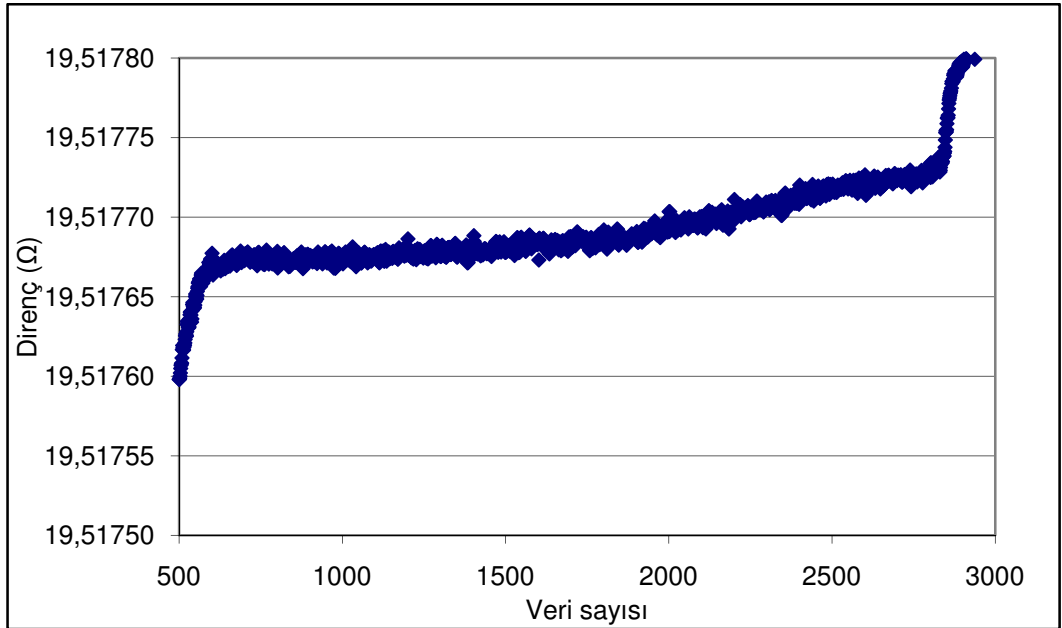
içermektedir.

5.3.1. Üçlü nokta platosu

CO₂ sabit nokta hücresinin platosunun elde edilişi esnasında faz geçişinin gözlenmesi ile elde edilir. Faz geçişi gözlenirken termometrenin ve basınç ölçerinin ise üçlü nokta sıcaklık ve basınç değerini okuması ile plato elde edilir. Elde edilen üçlü nokta platolarının aynı değerlerde olması için sıcaklık kaynağı profilinin kararlı ve dengede olması gerekmektedir.

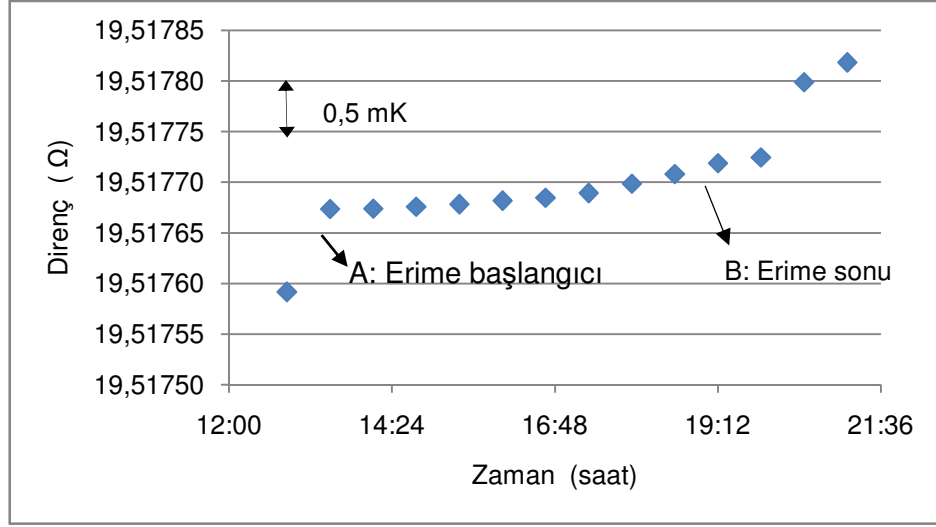
Tez çalışması esnasında katı halde olan CO₂ hücresinin bulunduğu sıcaklık kaynağının sıcaklığı üçlü nokta değerinin biraz üzerine ayarlanarak katı fazdan sıvı faza geçerken CO₂ üçlü noktası platosu elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen üçlü nokta platoları esnasında sabit nokta hücresinin ortasında bulunan termometre daldırma kuyusuna yerleştirilen referans termometre ile sıcaklık değişimi ve aynı zamanda bir basınç ölçer ile üçlü nokta basınç değerleri kaydedildi.

CO₂-03 nolu sabit nokta hücresi ile elde edilen CO₂ üçlü nokta sıcaklık platoları Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de ve basınç erime ve donma platoları ise sırasıyla Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de görülmektedir.



Şekil 5.10. CO₂-03 nolu hücre ile elde edilen plato

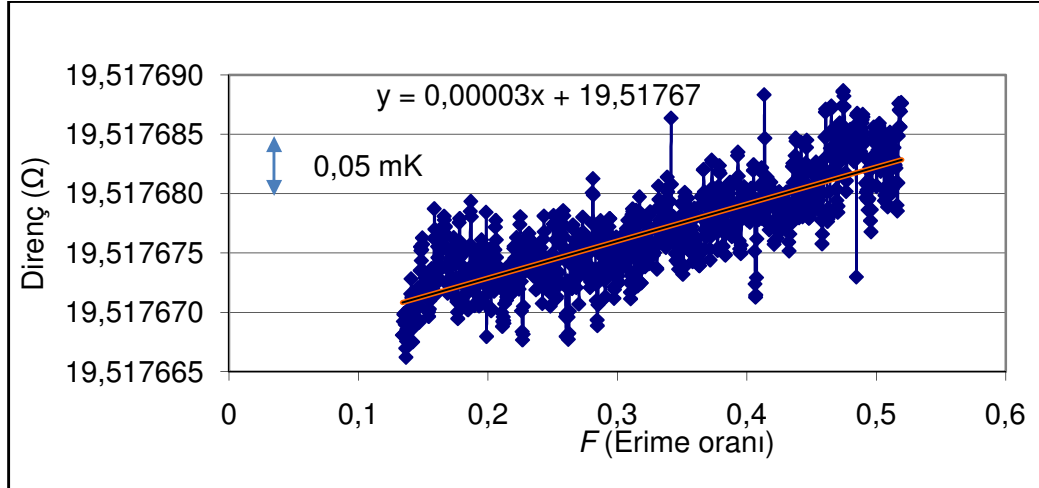
Şekil 5.10’da gösterilen platonun her yüz elli verinin ortalaması alınarak elde edilen plato ölçümü Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.11. CO₂-03 nolu hücre ile zamana karşı direnç ölçüm platosu

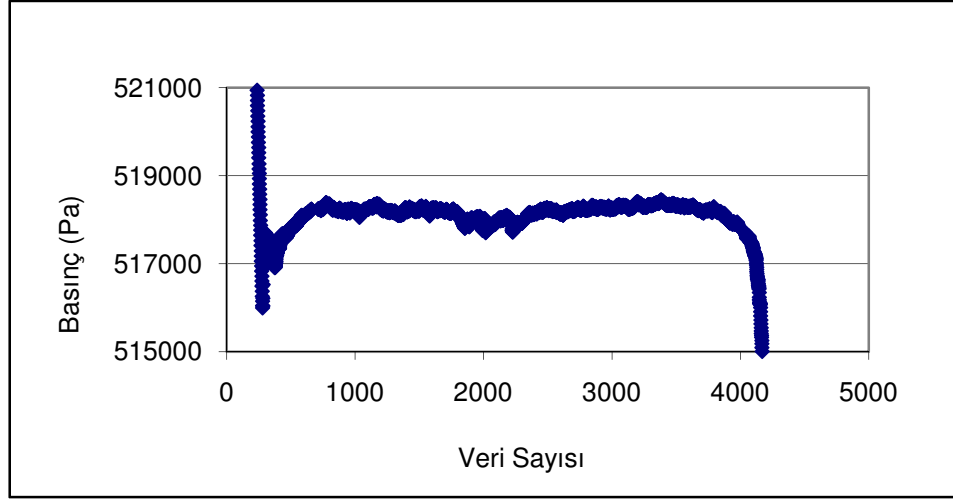
Şekil 5.11 incelendiği CO₂ katı fazdan sıvı faza geçiş görülmektedir. Sıvı faza geçişin başlangıç noktası A olup, geçiş B noktasında tamamlanmaktadır.

Sıvılaştırma sıcaklığının tam olarak tespiti için elde edilen platoların erime oranına (F) karşı direnç değerlerinden elde edilen eğrilerin elde edilmesi gerekir. Şekil 5.10'da verilen platonun erime oranına göre yeniden elde edilmiş olup, Şekil 5.12'de görülmektedir.

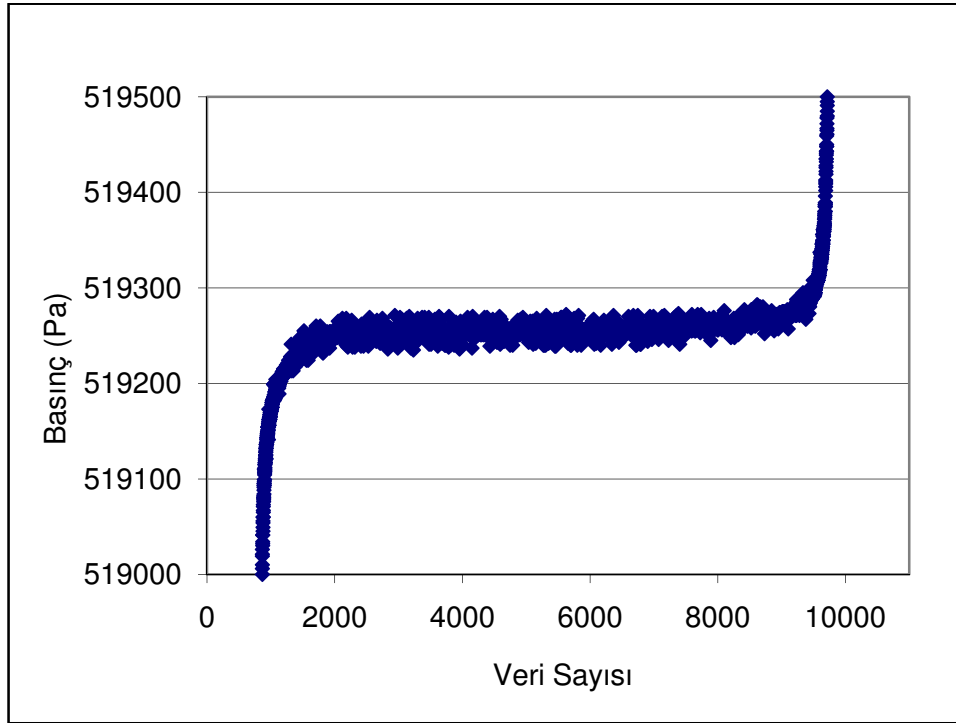


Şekil 5.12. Plato erime oranı

Şekil incelendiğinde aslında katı CO₂'nin 19,51767 Ω değerinde erimeye yani sıvı faza geçmeye başladığı görülmektedir.



Şekil 5.13. Donma esnasında elde edilen üçlü nokta basınç platosu



Şekil 5.14. CO₂-03 hücresinin erime esnasındaki üçlü nokta basınç platosu

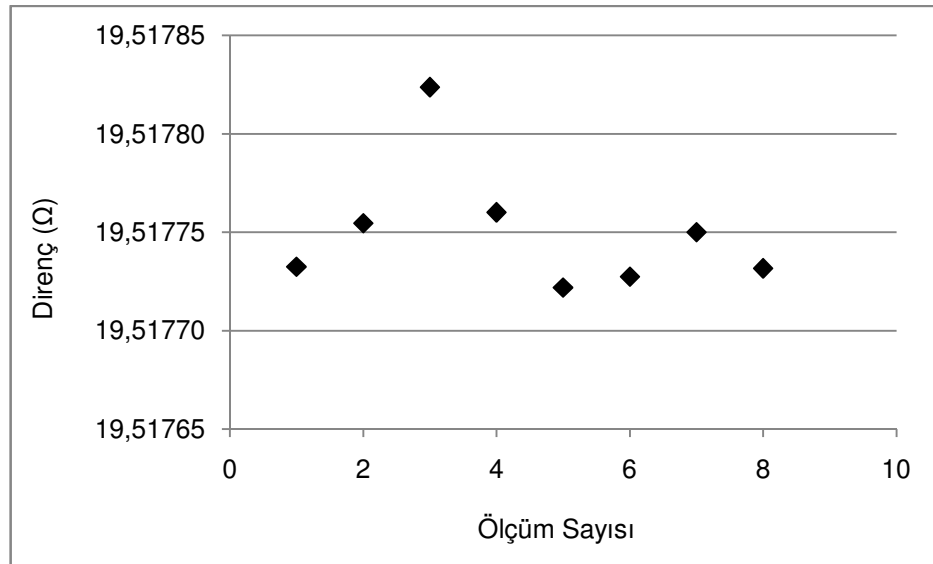
Metrolojik karakterizasyonu için Şekil 5.10 ile Şekil 5.14 arasında verilen plato ölçümlerinden çok sayıda elde edilerek plato değeri elde edilir. Farklı zamanlarda dolumu gerçekleşen hücrenin plato ölçümleri Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Plato ölçümleri

Plato no	Ortalama direnç değeri (Ω)
1	19,517732
2	19,517754
3	19,517824
4	19,517760
5	19,517722
6	19,517727
7	19,517750
8	19,517732

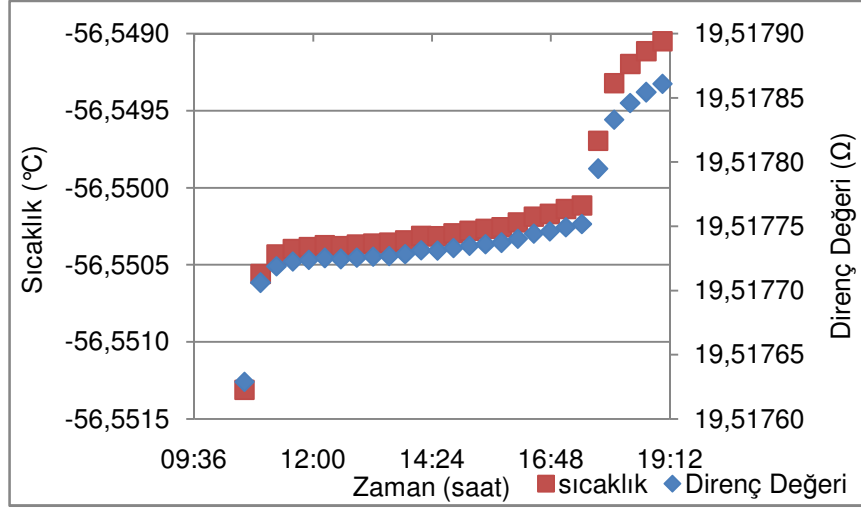
Gerçekleşen plato ölçümlerinin ortalaması ve tekrar gerçekleştirilebilirliği $19,51775 \Omega$ ve $3,26835 \times 10^{-5} \Omega$ 'dir. Yani sıcaklık ölçümleri $0,33 \text{ mK}$ dağılım ile yapılmaktadır.

Tablo 5.4'de verilen ölçümlerin grafiksel gösterimi ise Şekil 5.15'de görülmektedir.

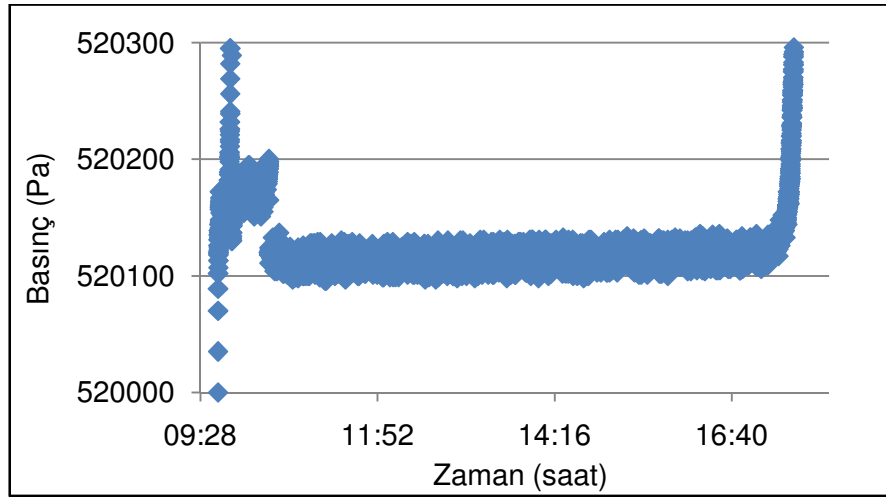


Şekil 5.15. Plato ölçümlerinin grafiksel gösterimi

Eş zamanlı olarak alınan sıcaklık ve direnç ölçümlerinin gösterildiği üçlü nokta platosu Şekil 5.16'da ve yine aynı hücreye ait kuartz esaslı manometre ile alınan basınç ölçüme ait plato Şekil 5.17'de görülmektedir.



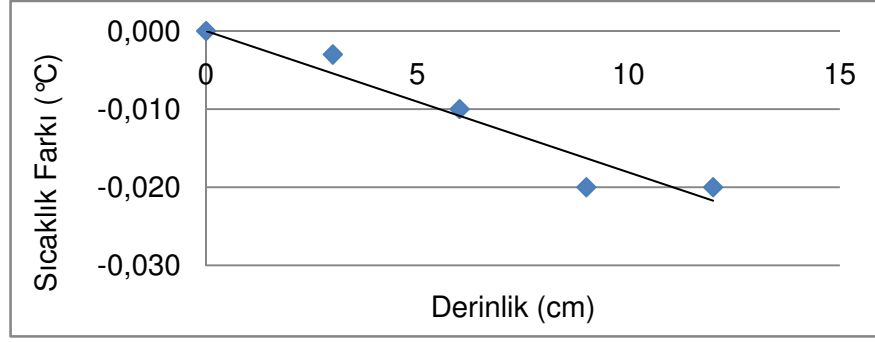
Şekil 5.16. Sıcaklık ve direnç ölçümü yapılarak elde edilen üçlü nokta platosu



Şekil 5.17. Aynı ölçüme ait basınç üçlü nokta platosu

5.3.2. Daldırma derinliği testi

Daldırma derinliği, termometre sensörünün orta noktasından sabit noktanın sıvı yüksekliği boyunca olan mesafedir. Bu mesafenin tam olarak ölçülemedeki belirsizlik göz önüne alınması gerekir. Bu etkinin büyüklüğü ITS-90 yayınında [4] bütün sabit noktalar için verilmektedir. Fakat CO₂ üçlü noktasının ITS-90 sıcaklık ölçeğinde tanımlı olmaması nedeniyle dT/dl değeri tespit edilmesi gerekmektedir. Yapılan deneysel çalışma, Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.18. Daldırma derinliği testi

Şekil 5.18'deki grafikten elde edilen bilgiye göre dT/dl , 0,0018 °C/cm'dir.

5.3.3. Sıcaklık–basınç ilişkisi

CO₂'nin sıcaklık-basınç ilişkisini tespit etmek için çalışmalar yapılmış olup, üçlü nokta sıcaklığından kritik noktaya kadar olan aralıkta hassas ölçüm verileri kullanılarak elde edilen deneysel sıvı-buhar faz geçişine ait Denklemler ve verilerin daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırması yapıldı.

CO₂-03 nolu hücre ile elde edilen sıcaklık-basınç yani $p = f(T)$ ilişkisi için elde edilen interpolasyon denklemi kullanılarak 216 K ile 293 K sıcaklık aralığındaki dp/dT değişimi elde etmek mümkün olup, Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Sıcaklık–basınç ilişkisi

T_{90} (K)	p (kPa)	dp/dT (kPa.K ⁻¹)
216,585	518,211	
223,448	690,252	25,068
234,297	1047,690	32,948
243,457	1443,039	43,159
253,097	1966,554	54,309
263,277	2657,751	67,892
273,178	3487,261	83,782
282,995	4485,736	101,712
293,149	5729,304	122,465

5.4. Safsızlığın CO₂ Üçlü Noktası Sıcaklığına Etkisi

Sabit nokta hücresinde bulunan saf malzemelerde bulunan safsızlıklardan kaynaklanan değeri tahmin etmek için çeşitli analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar kimyasal deneylere dayalı yöntemler, erime eğrisinin eğimi gibi termal analiz ile desteklenmiş birincil yöntem olarak tavsiye edilen yöntemler olduğunu üçüncü bölümde bahsedilmiştir.

Sabit noktalar için kullanılan malzemelerin saflığı % 99,999'dan daha yüksek olması istenilmektedir. Fakat her sabit nokta için bu kadar safsızlığa sahip malzeme bulmak zordur. Örneğin ITS-90 sıcaklık ölçeğinde kullanılan kalay veya çinko metalleriindeki safsızlığın donma noktası sıcaklığına etkisi 0,1 mK ile 0,5 mK arasında değişmektedir [37-40]. Bu değişim aynı zamanda sabit noktaların erime/donma platosunun nasıl oluşturulduğuna bağlıdır. Bu belirsizliklerin deneysel olarak tespitinin yanı sıra yapılacak sabit nokta karşılaştırmaları belirsizlik büyüklüklerinde güvenilirliği ortaya çıkarır.

Safsızlığın etkisini güvenilir bir şekilde tahmin etmek için çok önemli farklı yöntemler vardır. Bu yöntemlerden birkaçı ile safsızlığın etkisi çalışması yapılmıştır.

5.4.1. Genel maksimum tahmin (OME) yöntemi ile elde edilen sonuçlar

Eğer kirliliklerin konsantrasyonları veya onların her birinin sabit nokta sıcaklık üzerine etkisi tam olarak bilinmiyorsa, OME yaklaşımı uygulanır. Mol fraksiyonu olarak ifade edilen genel safsızlık konsantrasyonu doğru bir şekilde tahmin etmek için gereklidir. Safsızlık konsantrasyonu genellikle ağırlık yüzdesi olarak verildiğinde safsızların atom ağırlıkları yardımıyla mol fraksiyonu konsantrasyonlarına dönüştürülür ve sabit noktadaki toplam safsızlık konsantrasyonunu mol fraksiyonunu belirlenerek toplanır. Mol fraksiyon safsızlık konsantrasyonu, karbon dioksitin birinci kroyoskopik sabiti olan $0,02536 \text{ K}^{-1}$ 'e bölünerek safsızlığın etkisi hesaplanır.

Air Product firmasından temin edilen saf karbon dioksit gazı içinde bulunan safsızlık bilgisi Tablo 5.6'da verilmiştir. Tablodaki mol fraksiyonlarının hesabı yapılırken safsızlık elementlerinin atom ağırlığı, "Elementlerin Atom Ağırlıkları 2007" yayınından alındı [67].

Raoult Yasası ile safsızlık belirsizlik bileşeni değeri tespit etmede faydalı olan OME yöntemi ile tespit edilen düzeltme ise 0,222 mK olarak hesaplanmıştır. Bu düzeltmeye ait belirsizlik değeri ise 0,128 mK'dir.

Tablo 5.6. CO₂ gazı içinde bulunan safsızlıklar

Safsızlıklar	Miktarı (ppm)	Mol fraksiyonu (%)
O ₂	< 10	3,13 x10 ⁻⁷
H ₂ O	< 7	3,89 x10 ⁻⁷
CO	< 2	7,14 x10 ⁻⁸
CH ₄	< 5	3,13 x10 ⁻⁶
N ₂	< 25	8,93 x10 ⁻⁷

5.4.2. 1/F gerçekleştirme yöntemi

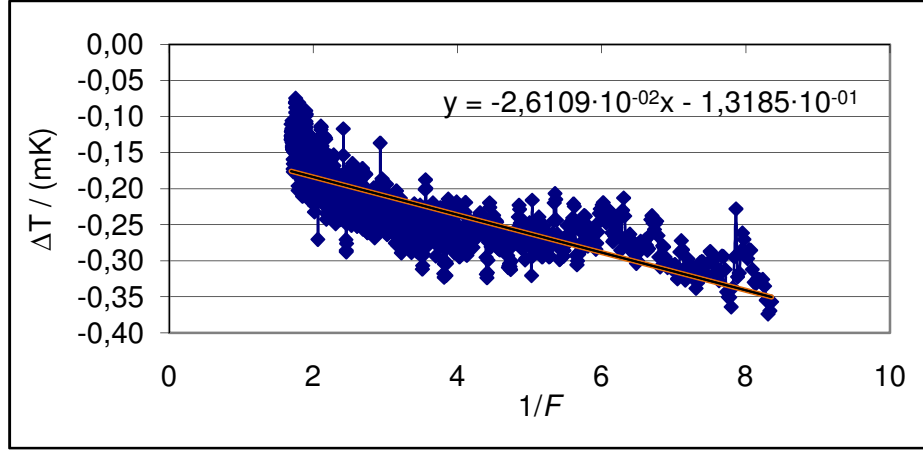
Bu yöntemde, erime eğrisi elde ederken ΔT karşılık analiz edilen erimiş fraksiyonunun fonksiyonu ($1/F$) olarak çizilir. Safsızlıklar nedeniyle donma nokta sıcaklığının düşmesi teorik olarak bilinen aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$T_{gözlünen} - T_{saf} = -\frac{xRT^2}{L} = -Ax \quad (5.1)$$

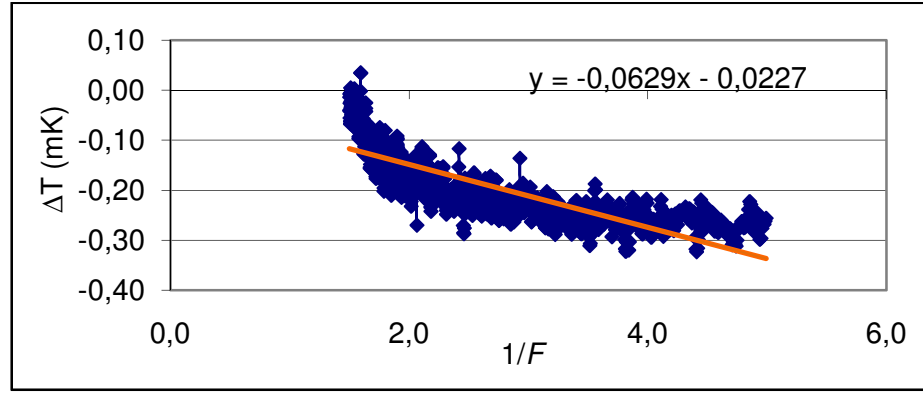
Denklem (5.1)'de x total safsızlık mol fraksiyonu gösterir. T_{saf} , saf maddenin sıcaklığı anlamına gelir. $T_{gözlünen}$ ise sonsuz miktarda donmuş saf olmayan katının sıcaklığıdır. Denklem (5.1) genellikle Raoult Yasası olarak adlandırılmış olup, katı fazdaki bütün safsızlıkların çözmediği ve donma sırasında sıcaklık değişimi sıvı fraksiyonu olan F ile ters orantılı olduğu kabul edilerek tanımlanmıştır.

$$T_{gözlünen} - T_{saf} = -\frac{x}{A} \left(\frac{1}{F} \right) \quad (5.2)$$

Sıvılaşma noktasındaki $F = 1$ 'de, sabit nokta içindeki saf malzeme donmaya başlar ve $F = 0$ 'da ise tamamen donar. Denklem (5.2)'de ifade edilen donma işlemi, sıcaklık farkına (ΔT) karşın $1/F$ diyagramı düz bir çizgi olarak görünür. $1/F$ 'nin 1,5 değerinden yapılan lineer regresyonu ile eğim belirlemek için ($1/F_5$ ile $1/F_{1,5}$ lineer regresyon) kullanılır. Sıcaklık farkına karşın elde edilen farklı lineer regresyon eğrileri Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de verilmiştir.



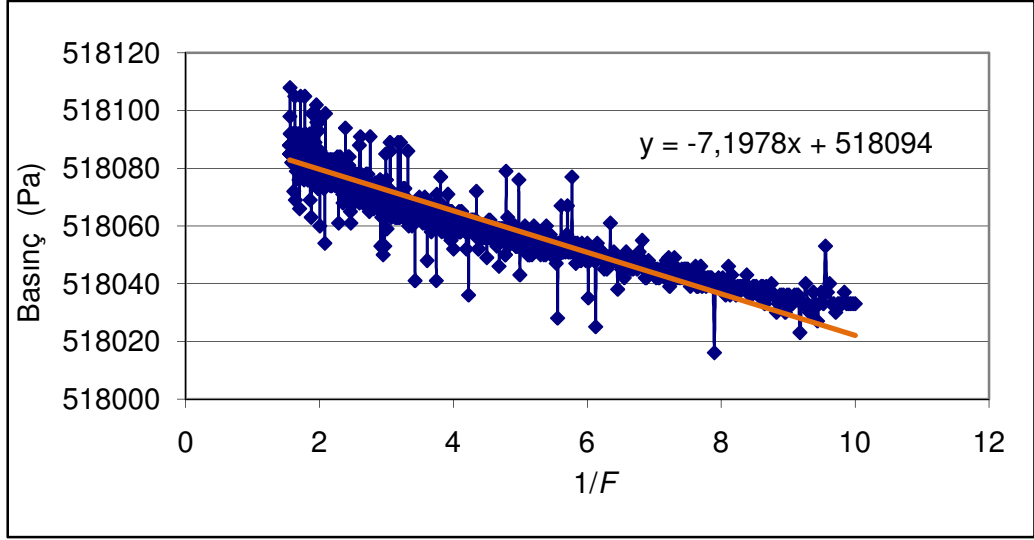
Şekil 5.19. $1/F_8$ ile $1/F_{1,5}$ arası yapılan lineer regresyon



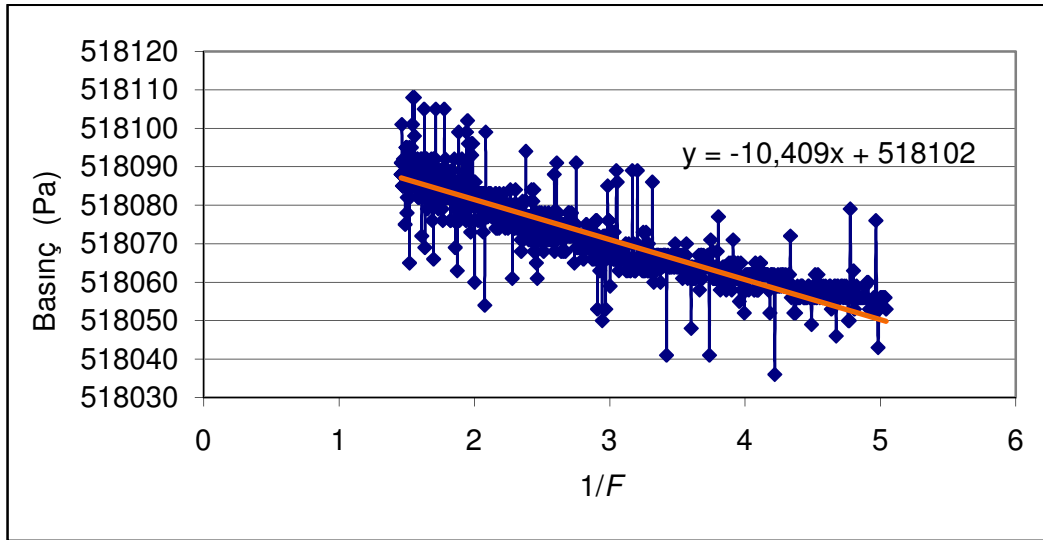
Şekil 5.20. $1/F_5$ ile $1/F_{1,5}$ arası lineer regresyon

Şekiller incelendiğinde ilk regresyon eğrisinde -0,13 mK ve Şekil 5.20'deki $1/F_5$ ile $1/F_{1,5}$ arası yapılan lineer regresyon -0,0227 mK düzeltme görülmektedir.

Aynı şekilde basınç ölçümleri içinde $1/F_8$ ile $1/F_{1,5}$ arası yapılan lineer regresyon arasında yapılan lineer regresyon Şekil 5.21'de ve $1/F_5$ ile $1/F_{1,5}$ arası yapılan lineer regresyon Şekil 5.22'de görülmektedir.



Şekil 5.21. $1/F_8$ ile $1/F_{1,5}$ arası yapılan lineer regresyon



Şekil 5.22. $1/F_5$ ile $1/F_{1,5}$ arası yapılan lineer regresyon

Şekil 5.21 ve Şekil 5.22'deki basınç ölçümlerinin grafikleri incelendiğinde $1/F_8$ ile $1/F_{1,5}$ arasında yapılan regresyonda sıvılaştırmanın 518094 Pa değerinde başladığı ve $1/F_5$ ile $1/F_{1,5}$ arası yapılan lineer regresyonda ise sıvılaştırmanın başlangıcı 518102 Pa olarak tespit edildi.

5.5. CO₂ Buhar Basınç Termometresi Ölçümleri

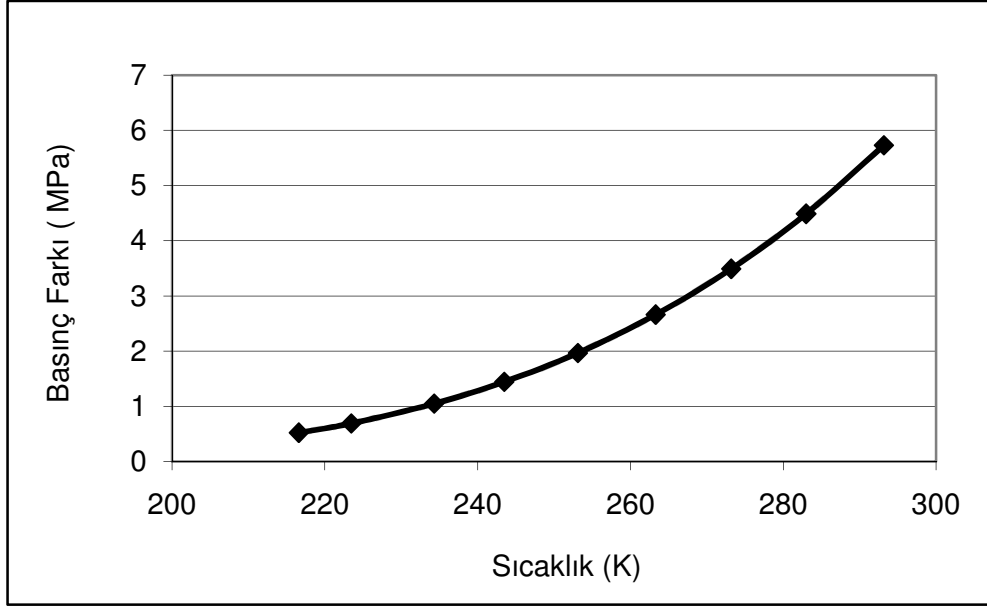
Buhar basınç termometrelerinin çalışma prensibi kapalı ortamdaki iki fazlı sistemde doymuş buhar basıncı esasına yani dengedeki bir sıvı-gaz sistemi davranışı

$p = f(T)$ dayanmaktadır. Saf bir madde eğrisi üzerinde, basınç sıcaklığa bağlı olup kapatılan ya da buharlaştırılan maddenin miktarına bağlı değildir.

Sıcaklık ve basınç arasındaki ilişkiyi gösteren deneysel tablolar, yaygın kullanılan sıvılar için, uzun zamandır mevcut bulunmaktadır ve bunlara bağlı interpolasyon Denklemleri uluslararası alanda kabul edilen denklemlerdir [20, 25]. Bu denklemler kullanılarak, yüksek doğrulukta basınç ölçümüyle yüksek doğrulukta sıcaklık değerlerinin bilinmesi mümkün olmaktadır.

Tez çalışmasının bu aşamasında CO₂ buhar basınç termometresi yapılarak bu termometrenin termo-fiziksel özelliği üç farklı CO₂ hücresi kullanılarak araştırılmıştır. Bunlardan birincisi Şekil 4.5'de verilen (VPT₁) daha önce CO₂ üçlü noktası sıcaklığını oluşturmakta kullanılan hücrelerden biri olup, bu hücrenin içine daha fazla miktarda % 99,99 saflığa sahip CO₂ gazı aktarılmıştır. VPT₁ hücresinin içindeki gaz miktarının artırılmasına rağmen tasarımından dolayı plato ölçümleri gerçekleşmemiştir. Bu aşamadan itibaren klasik anlamda kullanılan hücreler kullanılarak buhar basınç termometresi çalışmalarına devam edilmiştir.

İkinci CO₂ buhar basınç termometresi (VPT₂) diye adlandırılan hücre aslında daha önceki çalışmalarda kullanılan CO₂-03 kodlu hücre olup, Şekil 4.3'de verilen çizim kullanılarak tasarlanmış ve bu hücre ile metrolojik karakterizasyon ölçümü yapılmıştır. Yine CO₂-03 nolu hücre ile 216,6 K ile 293 K arasında sıcaklık–basınç ilişkisi bulmak için ölçümler alınmıştır. Hücrenin içinde bulunduğu sıvı banyonun sıcaklığı karbon dioksit üçlü noktası sıcaklık (216,6 K) değerinden oda sıcaklığına (293 K) kadar adım adım artırıldı. Elde edilen basınç ölçümlerine, hidrostatik basınç düzeltilmesi ve kalibrasyon sertifikasına göre referans basınç düzeltmeleri uygulanmıştır. Yapılan çalışma ile ilgili elde edilen sıcaklık (K)–basınç (MPa) ilişkisi grafik Şekil 5.23'de görülmektedir.



Şekil 5.23. VPT₂ buhar basınç termometresine ait sıcaklık basınç ilişkisi

VPT₂ buhar basınç termometresi ile Şekil 5.23'deki değerler kullanılarak elde edilen interpolasyon denklemi ise;

$$p = A_0 + A_1.T + A_2.T^2 + A_3.T^3 + A_4.T^4 \quad (5.3)$$

Elde edilen interpolasyon Denklemine ait katsayılar Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7. Denklem (5.3)'ün katsayıları

Katsayı	Değeri
A_0	16,1833
A_1	-0,276229
A_2	$1,90697 \times 10^{-3}$
A_3	$-6,58593 \times 10^{-6}$
A_4	$9,82491 \times 10^{-9}$

Deneysel olarak elde edilen basınç değerleri ile yukarıdaki Denklem (5.3) vasıtasıyla elde edilen basınç arasındaki fark 0,8 kPa'dır.

Sıvı buhar faz geçişleri Bedford ve arkadaşları [25] tarafından yapılan çalışmalarda 216,6 K ile 304 K arasındaki sıcaklık için elde edilen CO₂ sıvı-buhar faz geçişine ait interpolasyon Denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

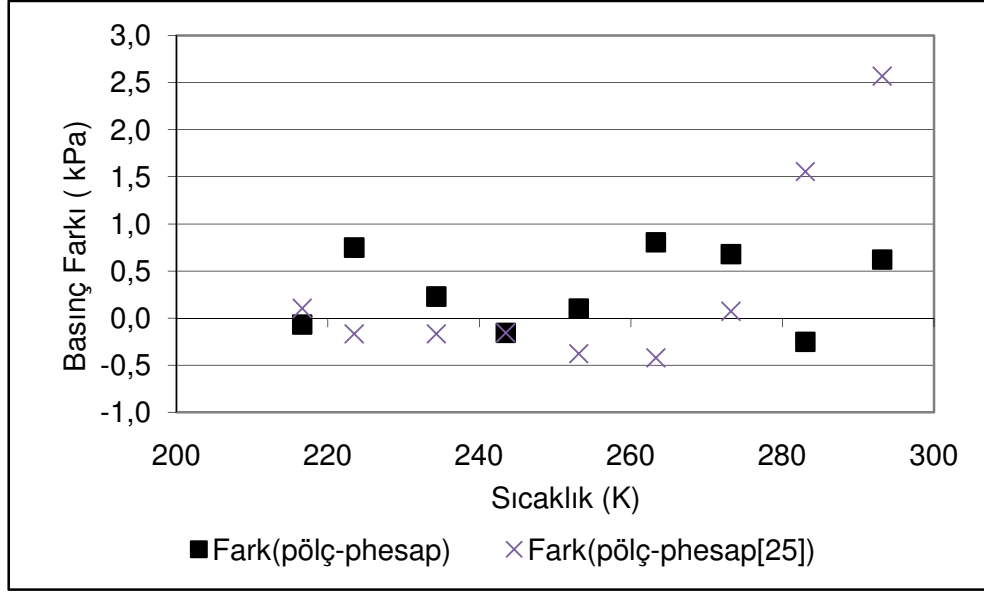
$$\ln \left(\frac{p}{p_c} \right) = A_0 \left(1 - \frac{T_{90}}{T_c} \right)^{1,935} + \sum_{i=1}^4 A_i \left(\frac{T_c}{T_{90}} - 1 \right)^i \quad (5.4)$$

Buradaki katsayılar ise Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Denklem (5.4)'ün katsayıları

Katsayı	Değeri
A_0	11,37453929
A_1	-6,88647561
A_2	-9,58997675
A_3	13,6748941
A_4	-8,60176303
T_c	304,2022 K
p_c	7,3825 MPa

Ölçülen basınç değerleri ile hem interpolasyon Denklem (5.4) kullanılarak hesaplanan basınç değerleri hem de Bedford ve diğerleri [25] raporladığı değerlerin birbirleriyle karşılaştırılmaları Şekil 5.24'de verilmiştir.



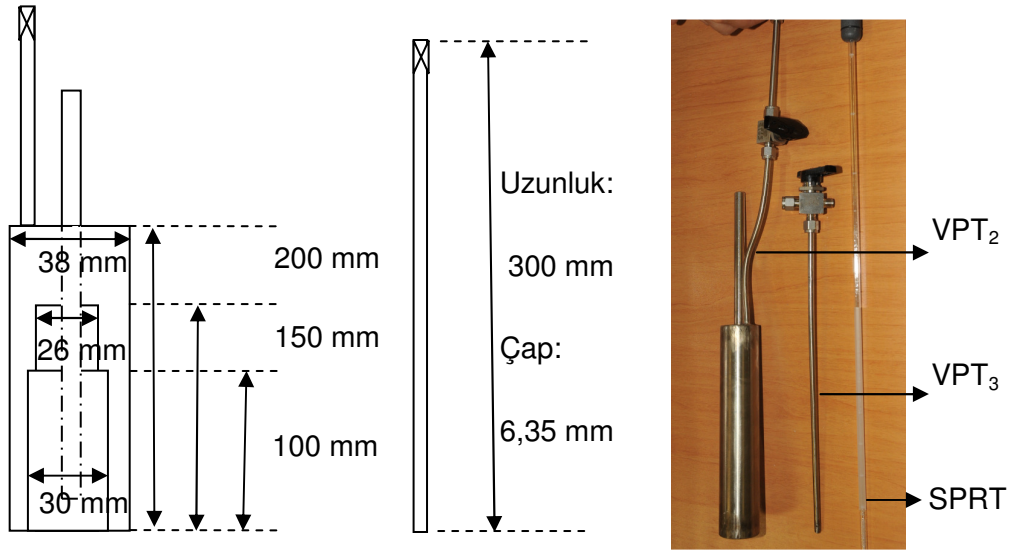
Şekil 5.24. Ölçülen basınç değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.24'den de görüleceği gibi suyun üçlü noktası sıcaklığı olan 273,16 K'e kadar ölçümler birbirleriyle 0,4 kPa'lık uyum içerisinde.

VPT₂ ile yapılan ölçümlerde sıcaklık kaynağı olarak 0,01 °C homojenliğe sahip sıvı banyo kullanılmasından dolayı ölçümler 0,001 °C'den daha düşük belirsizliğe sahip sabit nokta denilen sıcaklık kaynakları kullanılarak alınmasına karar verilmiştir.

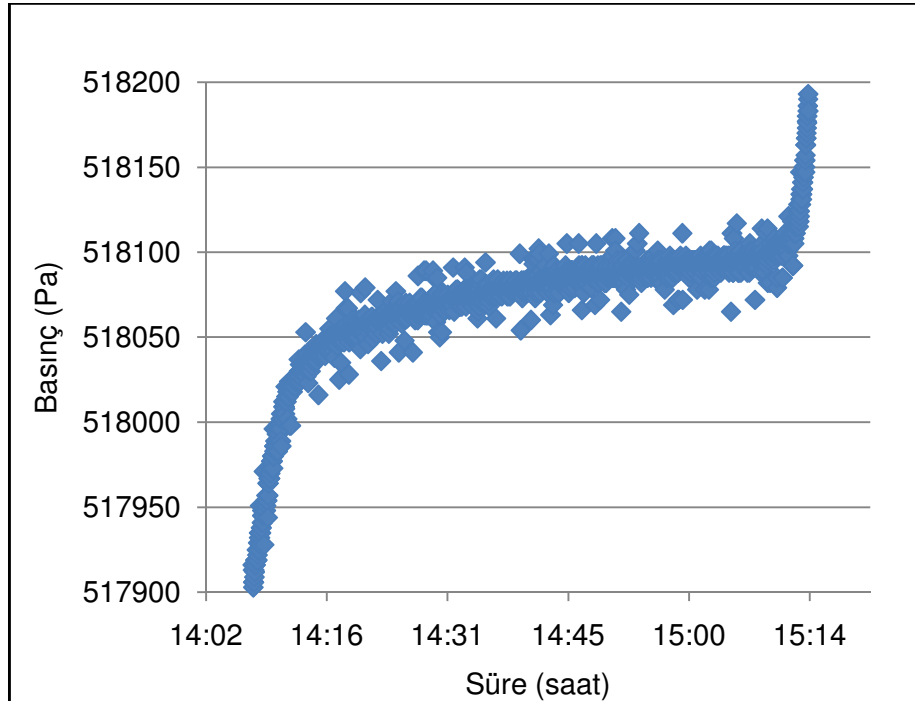
Fakat VPT₂ buhar basınç termometresinin boyutlarının büyük olması nedeniyle sabit nokta hücresi içine yerleştirilmesi mümkün olmadığından 6,35 mm çapında 300 mm uzunluğunda başka bir buhar basınç termometresi (VPT₃) hazırlanmıştır. VPT₃ hücresinin boyutları referans bir termometreye benzer şekilde tasarlanmıştır. Tasarlanan VPT₃ hücresi ile birlikte VPT₂ ve SPRT'nin görüntüsü Şekil 5.25'de bulunmaktadır.

Böylece VPT₃ hücresi 216 K ile 273,16 K arasında bulunan karbon dioksit, cıva ve suyun üçlü nokta sıcaklıklarına sahip 3 adet sabit nokta hücrelerine yerleştirilerek ölçümler alınmıştır.



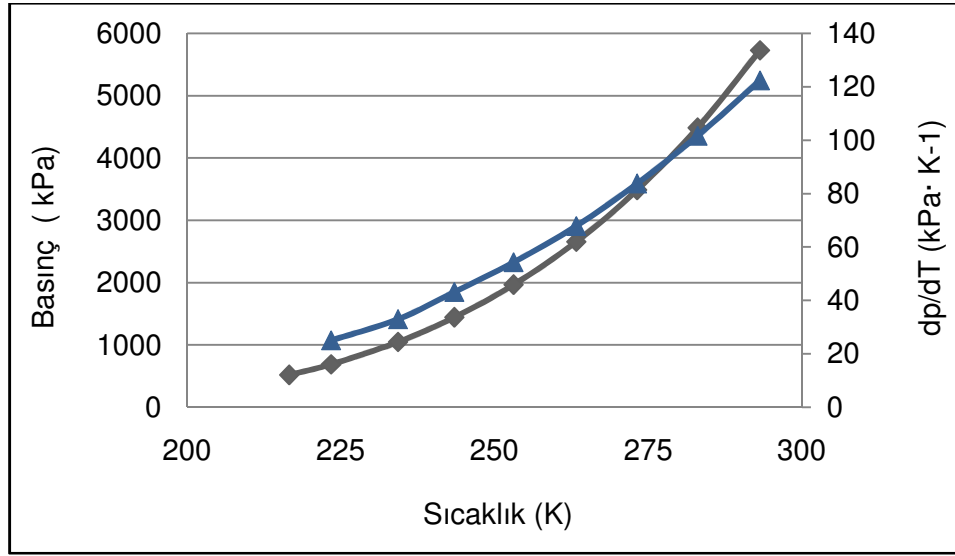
Şekil 5.25. Buhar basınç termometreleri (VPT) ile SPRT'nin görünümü

Cıva ve suyun üçlü noktası sıcaklıklarının değerleri ITS-90 tarafından atanmıştır [4]. Kullanılan karbon dioksit üçlü nokta hücresinin sıcaklık değeri $216,585 \text{ K} \pm 5 \text{ mK}$ olarak tespit edilmiştir. VPT_3 buhar basınç termometresi ile karbon dioksit üçlü nokta sıcaklığında elde edilen basınç ölçümleri Şekil 5.26'da görülmektedir.



Şekil 5.26. VPT_3 hücresine ait CO_2 üçlü nokta basınç platosu

Şekil 5.26'da görülen VPT₃ hücresinin bir saat süren basınç platosunun ortalama değeri ve standart sapması sırasıyla 518077 Pa ve 15,1084 Pa'dır. VPT₃ hücresi ile plato elde ettikten sonra hücre sırasıyla CO₂ (216,592 K), cıva (234,3156 K) ve suyun (273,16 K) üçlü nokta sıcaklıklarının gerçekleştirildiği sabit noktalara daldırıldı. Ölçüm dengeye ulaştıktan sonra kuartz esaslı manometer ile basınç değerleri kaydedildi. VPT₃ buhar basınç termometresinin sıcaklık-basınç ilişkisi Şekil 5.27'de görülmektedir.



Şekil 5.27. VPT₃ termometresine ait sıcaklık basınç ilişkisi

VPT₃ nolu buhar basınç termometresi ile elde edilen deneysel Denklem ise;

$$p = A_0 + A_1.T + A_2.T^2 \quad (5.5)$$

Elde edilen deneysel interpolasyon denklemine ait katsayılar Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9. Denklem (5.5) ait katsayılar

Katsayı	Değeri
A_0	23,4659
A_1	-0,231552
A_2	$5,79905 \times 10^{-4}$

Ölçülen basınç değerleri ile hem interpolasyon Denklemi kullanılarak hesaplanan basınç değerleri hem de Bedford ve diğerleri [25] raporladığı değerlerin birbirleriyle karşılaştırılmaları Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10. Deneysel olarak elde edilen verilerin karşılaştırması

Sıcaklık (K)	$\Delta(\rho_{ölç}-\rho_{hesap})$ (kPa)	$\Delta(\rho_{ölç}-\rho_{hesap[68]})$ (kPa)	$\Delta(\rho_{ölç}-\rho_{hesap[69]})$ (kPa)	$\Delta(\rho_{ölç}-\rho_{hesap[25]})$ (kPa)
216,585	-0,014	0,061	--	0,096
234,3156	-0,015	-0,049	--	-0,104
273,16	-0,017	--	0,526	-0,250

Tablo 5.10 incelendiğinde, ölçülen ve hesaplanan ampirik basınç değerleri arasında mükemmel bir uyum mevcut olup, 0,02 kPa içindedirler. Bu çalışmada sunulan değerler ile raporlanan değerler birbirleri ile karşılaştırıldığında 234 K kadar 0,1 kPa'lık uyum görülmektedir. Sadece suyun üçlü noktası sıcaklığında, Bedford ve diğerleri [25] ve Bignell [68] raporlamaları ile bu çalışma arasındaki fark sırasıyla 0,25 kPa ve 0,53 kPa'dır.

5.6. CO₂ Üçlü Noktası İçin Tahmini Belirsizliğin Hesaplanması

Ölçüm sırasında tüm koşulları kontrol altında tutmak ve bir ölçümü kusursuz bir şekilde gerçekleştirmek imkansızdır. Bu durumda, ölçüm sonucunun doğru olup olmadığına dair her zaman bir şüphe vardır. Sonuç doğru ise, aynı ölçüm tekrar tekrar yapıldığında elde edilen değer hiç değişmemelidir. Ancak bu ideal bir durum olduğu için, güncel yaşamımızda böyle ölçümlerle karşılaşmamız hemen hemen imkansızdır. Bu nedenle, ölçüm sonuçlarını raporlarken, ölçülen değer ile birlikte olası tüm şüpheleri ortadan kaldıracak ve ölçüm sonuçlarını, ölçümün yapıldığı ortam şartları ve ölçüm cihazlarının çalışma aralığı ve diğer önemli özellikleri gibi tüm koşullardan kaynaklanabilecek olası değişim aralığı verilmektedir. Bu aralık, belirsizlik olarak adlandırılmaktadır.

Her türlü ölçümlerin belirsizlik hesapları için uygulanacak standart bir yöntem mevcut değildir. Ancak metroloji dünyasında birçok kurum ve kuruluş temsilcileri bir araya gelerek, ölçüm belirsizliğinin hesaplanması için genel prensipleri açıklayan kılavuz niteliğindeki "Guide to Expression of Uncertainty in Measurement" (GUM) [70] ve "Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration" (EA-4/02) [71]

dokümanlarını hazırlamışlar. GUM ve EA-4/02'de sunulan önerilere göre ölçüm ve kalibrasyonların belirsizliğini hesaplamak için ölçüm sonuçlarını etkileyebilecek tüm faktörleri dikkate alarak, ayrıntılı belirsizlik bileşenleri listesi hazırlanmalıdır. Bu noktada deneyim ve tecrübe ön plana çıkmaktadır. Çünkü belirsizlik hesaplarını doğru ve eksiksiz bir şekilde gerçekleştirmek için ölçüm yöntemi, ölçümlerde kullanılan cihazlarla ilgili bilgiler toplam belirsizliğe katkıda bulunmaktadır.

Bu bölümde, yapılan sıcaklık ve basınç ölçümlerindeki tahmini belirsizliklerin hesaplanmasında GUM ve EA 4/02 adlı referanslardan yararlanıldı. Belirsizlik hesaplama yöntemlerinin neler olduğu ve nasıl hesaplandığı açıklandıktan sonra sıcaklık ve basınç ölçümlerindeki belirsizlik kaynaklarının neler olduğu ve hesaplanan belirsizlik değerleri verilecektir.

5.6.1. Belirsizlik hesaplama yöntemleri

Herhangi bir ölçümde tahmini belirsizliğin hesaplanması, aşağıdaki iki ana grupta sınıflanır:

- ✓ A tipi belirsizlik hesaplama yöntemi,
- ✓ B tipi belirsizlik hesaplama yöntemi,

A tipi belirsizlik hesaplama yöntemi, istatistiksel standart sapmayı bulmaya yarayan bir dizi tekrar eden gözlemden hesaplanmasıdır. Sonuç olarak ortalama değerden sapma $\pm s$ olarak verilir ve bu değer A tipi tahmini belirsizliği temsil eder.

Ölçümlerin standart sapması ise;

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{m=1}^n (X_m - \bar{X})^2 \quad (5.6)$$

olarak verilir. Burada \bar{X} alınan ölçümlerin ortalaması, n ise ölçüm sayısıdır. Bu metot genellikle istatistiksel ve tekrarlanabilirlik analizi için kullanılır. Genellikle iyi bir analiz için en az on ölçüm alınması gerekir.

B tipi belirsizlik hesaplama yöntemi, mevcut bilgilerin kullanılmasıyla elde edilir, örneğin; kullanılan cihazların, standartları belirsizlikleri, sıcaklık ve basınç değişimleri vb. B tipi olarak üretici firma tarafından verilen belirsizlikler dikdörtgen dağılımı

sonucunda çıkan belirsizliklerdir. Bunun normal dağılımına çevrilmesi için \pm tolerans değerinin $\sqrt{3}$ 'e bölünmesi işlemi ile yapılır.

Genişletilmiş belirsizlik (U), A ve B tipi belirsizliklerin karelerinin toplamının karekökünün kapsam faktörü (k) ile çarpımıdır.

$$U = k \sqrt{\sum_{i=1}^n A_i^2 + \sum_{i=1}^n B_i^2} \quad (5.7)$$

Kapsam faktörü ise,

$k=1$ (% 68 güvenilirlik seviyesi),

$k=2$ (% 95 güvenilirlik seviyesi),

$k=3$ (% 99,7 güvenilirlik seviyesi)'dir.

5.6.2. Sıcaklık ölçümleri için belirsizlik bütçesinin belirlenmesi

Ölçüm sonuçlarının doğru değerlendirilmesi sonuçların güvenilirliğine bağlıdır. Ölçülen aynı büyüklüğün ölçümden ölçüme farklılık gösterir. Her ölçümün sonucunda, verilen sayı mutlaka belli bir şüphe içerdiği için ölçüm sonucu verilirken ölçülen veya hesaplanan değer belirsizliği daima belirlenmelidir. Yani ölçülen büyüklüğün gerçek değerinin belli bir olasılıkla bulunduğu aralık verilmelidir.

Tez çalışmasında yapılan sıcaklık ölçümlerine etki eden belirsizlik faktörleri ve ilgili model fonksiyon aşağıda özetlenmiştir.

$$T = T_0 + \delta T_1 + \delta T_2 + \delta T_3 + \delta T_4 + \delta T_5 + \delta T_6 + \delta T_7 \quad (5.8)$$

Denklem (5.8)'de;

T_0 : Termometreden okunan direnç değeri,

δT_1 :Plato tekrarlanabilirlik,

δT_2 :Safsızlık etkisi,

δT_3 :Daldırma derinliği etkisi,

δT_4 :Standart direncin kararlılığı,

δT_5 :Standart direnç sertifika belirsizliği,

δT_6 :Direnç köprüsü,

δT_7 :Referans termometreye ait belirsizliktir.

5.6.2.1. Üçlü nokta platosunun tekrarlanabilirliği

CO₂ sabit nokta hücresinin karakterizasyonun çıkarılması için üçlü nokta sıcaklığı platosunun elde edilmesi gerekir. Plato tekrarlanabilirliği, donma sıcaklığının tam olarak olup olmadığını tespit etmek için SPRT kullanılır. Yeni yapılan sabit nokta hücresi ile birkaç kez üçlü nokta platosu alınmıştır. Platonun tekrarlanabilirliği alınan ölçümlerin standart sapması Denklem (5.6) kullanılarak hesaplandı.

$$u_1 = 0,21 \text{ mK} \quad (5.9)$$

5.6.2.2. Safsızlığın etkisi

Safsızlıktan kaynaklanan sıcaklık düzeltmesi ve buna ait belirsizlik [72] ise şu şekilde hesaplanır:

$$\Delta T = \frac{x_i}{A} \quad (5.10)$$

burada x safsızlık olup, üreticisi tarafından belirtilen saflıktır ve $A = L / RT_{90}$ ise birinci kroyoskopik sabitidir. Tablo 5.3'de verilen safsızlıkların üçlü noktası sıcaklığına etkisi ise 0,133 mK ve değişime ait belirsizlik ise

$$u_2(\Delta T) = \frac{0,222 \text{ mK}}{\sqrt{3}} = 0,128 \text{ mK} \quad (5.11)$$

olarak hesaplandı.

5.6.2.3. Daldırma derinliği etkisi

Daldırma derinliği, termometrenin sensörünün (sensörün orta noktasından)sabit noktanın dolumunda malzeme yüksekliği boyunca olan mesafedir. Bu mesafenin tam olarak ölçülememesindeki belirsizlik göz önüne alınması gerekir. Bu etkinin büyüklüğü ITS-90 yayınında [4] bütün sabit noktalar için verilmektedir.

Daldırma derinliği testi esnasında mesafe ölçümünde yapılan 2 mm'lik bir hata 0,36 mK'lık sıcaklık değişimine neden olur. Bu değişim dikdörtgen dağılım olması nedeniyle 0,36 mK, $\sqrt{3}$ 'e bölünür.

Daldırma derinliğindeki değişim,

$$u_3(\Delta T) = \frac{0,36 \text{ mK}}{\sqrt{3}} = 0,21 \text{ mK} \quad (5.12)$$

etki sağlar.

5.6.2.4. Standart direncin kararlılığı ve sertifika belirsizliği

Gerçek direnç değeri ölçümünde kullanılan standart dirençlerin sıcaklık değişiminden gelen değişimleri de göz önüne alınmalıdır.

Köprüden direnç oran değerini elde etmek için standart direnç kanalına bağlanan standart direnç $23,00 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık değişimi olan yağ banyosunda saklanmaktadır. Direnç oranı okumada kullanılan standart direncin değeri TÜBİTAK UME Direnç Laboratuvarında yapılan kalibrasyon ile tespit edilir. Gerçek direnç değeri ölçümünde kullanılan standart dirençlerin sıcaklık değişiminden gelen değişimlerinde göz önüne alınması gerekir. Bu etki dikkate alındığında,

$$u_4 = 0,1 \text{ mK} \quad (5.13)$$

etkiye sahiptir.

Ayrıca standart direncin kalibrasyonu yapıldı ve sertifika belirsizliği 0,5 ppm olması nedeniyle ölçümlere olan etkisi,

$$u_5 = 0,5 \cdot 10^{-6} \cdot 20 \text{ } \Omega = 10 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega = 0,1 \text{ mK} \quad (5.14)$$

olarak hesaplandı.

5.6.2.5. Ölçüm köprüsünün belirsizliği ve elektriksel etki

Elektriksel gürültüler, köprüde ölçüm için kullanılan değişik frekansların ölçüm sonuçlarına olan etkileri göz önüne alınmalı ve bu etki,

$$u_6 = 0,05 \text{ mK} \quad (5.15)$$

olarak hesaplandı.

5.6.2.6. Referans termometrenin belirsizliği

CO₂ ölçümlerinde kullanılan referans SPRT, ITS-90'a göre TÜBİTAK UME Sıcaklık Laboratuvarında kalibrasyonu yapılmıştır. Yapılan kalibrasyona göre 273,16 K ile 83,8058 K arasında 1 mK belirsizliği sahiptir.

$$u_7 = 0,5 \text{ mK} \quad (5.16)$$

CO₂ üçlü noktası hücresi için yapılan belirsizlik hesabı Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.11. Sıcaklık ölçümleri için belirsizlik hesabı

Sabit noktadan kaynaklanan belirsizlik bileşenleri	Değeri (mK)	
1	Platonun tekrarlanabilirliği	0,12
2	Safsızlık etkisi	0,128
3	Daldırma derinliği etkisi	0,21
4	Standart direncin kararlılığı	0,10
5	Standart direnç sertifika belirsizliği	0,05
6	Direnç köprüsü	0,05
7	Termometreden gelen belirsizlik	0,50
Bileşik Belirsizlik		0,58
Genişletilmiş Belirsizlik		1,16

5.6.3. Basınç ölçümleri için belirsizlik bütçesinin belirlenmesi

Basınç ölçümleri için elde edilen model fonksiyon aşağıdaki gibidir.

$$p = p_0 + \delta p_1 + \delta p_2 + \delta p_3 + \delta p_4 + \delta p_5 \quad (5.17)$$

Denklem (5.17)'de;

p_0 : Manometreden okunan basınç değeri

δp_1 : Tekrarlanabilirlik

δp_2 : Manometreye ait belirsizlik

δp_3 : Manometre çözünürlüğü

δp_4 : Yükseklik farkından gelen belirsizlik,

δp_5 : Histerisiz ekisinden gelen belirsizliktir.

5.6.3.1. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanan ölçümler sonucu elde edilen değerlerin belirsizliğini hesaplamak için önce deneysel standart sapma değeri, Denklem (5.7) ile elde edilir. Ortalamanın standart sapması Denklem (5.6) kullanılarak hesaplandı.

$$u_1 = 27 \text{ Pa} \quad (5.18)$$

5.6.3.2. Sayısal basınç ölçerden kaynaklanan belirsizlik

Basınç ölçümünde kullanılan sayısal basınç ölçerin sertifika değerleri kullanılarak elde edilen belirsizlik değeridir. Sertifikadaki sayısal basınç ölçer ait hata değeri 1030 Pa olup, sertifika belirsizliği ise 20 Pa'dır.

$$u_2 = \frac{20 \text{ Pa}}{2} = 10 \text{ Pa} \quad (5.19)$$

5.6.3.3. Basınç ölçerin çözünürlüğü

Basınç ölçümünü yapan cihazın çözünürlüğü 10 Pa'dır. Belirsizliği etkisi ise çözünürlüğe ait tolerans değerinin 2'e bölünmesi ile elde edilir.

$$u_3 = \frac{10 \text{ Pa}}{2} = 5 \text{ Pa} \quad (5.20)$$

olarak hesaplanır.

5.6.3.4. Yükseklik farkından kaynaklanan belirsizlik

Basınç ölçümünü yapan cihaz ile sabit nokta içindeki sıvı yüzey arasındaki mesafenin yani yüksekliğinin bilinmesi ve gerekli düzeltmenin yapılması gerekmektedir. Yükseklik farkının yaratacağı basınç düzeltmesi için $p = p_0 + \rho \cdot g \cdot \Delta h$ hesabının yapılması gerekmektedir.

20 cm yükseklik için 231,5115 Pa'lık düzeltme vardır. Yükseklik ölçümü esnasında 2 mm hata yapıldığı varsayılarak,

$$u_4 = \rho \cdot g \cdot \Delta h = 23 \text{ Pa} \quad (5.21)$$

olarak hesaplandı.

5.6.3.5. Histerisiz etkisi

Basınç ölçümü esnasında artan ve azalan yönde ölçüm yapıldığında üçlü nokta sıcaklığındaki fark 24 Pa olarak tespit edilmiş olup, belirsizliği etkisi ise çözünürlüğe ait tolerans değerinin $2\sqrt{3}$ 'e bölünmesi ile elde edilir.

$$u_5 = \frac{24 \text{ Pa}}{2\sqrt{3}} = 6,9 \text{ Pa} \quad (5.22)$$

olarak hesaplandı.

CO₂ üçlü noktasındaki basınç ölçümleri için yapılan belirsizlik hesabı Tablo 5.12'de verilmiştir. Ölçümlerde kullanılan bar birimdeki veriler Pa birimine dönüştürülerek Tablo 5.12 oluşturulmuştur.

Tablo 5.12. Basınç ölçümleri belirsizlik hesabı

Basınç ölçümleri ile ilgili belirsizlik bileşenleri	Değeri (Pa)
1 Platonun tekrarlanabilirliği	50
2 Sayısal basınç ölçer	12
3 Basınç ölçerin çözünürlüğü	5
4 Yükseklik farkından gelen belirsizlik	23
5 Histerisiz etkisi	6,9
Bileşik Belirsizlik	133
Genişletilmiş Belirsizlik	266

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sıcaklık ölçeklerine CO₂ üçlü noktası sıcaklık değeri (216,592 ± 0,001) K ve üçlü nokta basınç değeri (0,51795 ± 0,00010) MPa olup birinci kalite ikincil referans noktası olarak kullanılması önerilmiştir [1-3]. CO₂ üçlü noktasının kararlılığı ve tekrar gerçekleştirilebilirliği sıvı banyolara göre çok iyi olması nedeniyle 216,592 K'deki sıcaklık ölçümlerinde tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasının temel hedefi, karbon dioksitin üçlü noktası hücresinin yapımı, sıcaklık standardı olarak karakterize edilmesi, gaz içindeki safsızlığın sıcaklığı etkisi ve CO₂'nin termo-fiziksel özelliklerinden sıcaklık-basınç ilişkileri incelenerek buhar basınç termometresi olarak kullanıp kullanılamayacağı incelenmesidir.

Bu tez çalışma yapılırken yaşanan en büyük sıkıntı kurulmuş dolan dolum sisteminde meydana gelen vakum kaçaklarının tespit edilmesi ve bu kaçakların giderilmesi olmuştur. Mevcut kaçakların tespitinde "He kaçak dedektörü" kullanılmıştır. Kaçağın giderilmesi yapılan çalışmaların yeterli olmaması nedeniyle vakuma uygun VCR bağlantıları olan başka bir dolum sisteminin tasarlanıp kurulmuştur.

Dolum sistemindeki titreşimi engellemek için dolum tankı, hücre ve pompa bağlantıları için esnek borular kullanılmıştır. Mevcut kaçakların tespitinde "He kaçak detektörü" kullanılmaya devam edilmiştir.

Tez çalışmasında aşağıdaki aşamalar çalışılmıştır:

Farklı tasarımlara sahip, 12 adet CO₂ üçlü noktası hücresi oluşturulmuş, dolumu yapılmış ve ölçümleri alınarak platoları elde edilmiştir.

İlk tasarlanan ölçüm sistemi ile farklı tasarıma sahip hücrelerden elde edilen platoların değeri, Bedford ve diğerlerinin [25] tarafından önerilen değerden 5 mK ila 10 mK farklılık ile elde edilmiştir. Bu ölçümler için yapılan belirsizlik ise 2 mK ile 5 mK arasında değişmektedir. Termometre ile alınan ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve safsızlık etkisi belirsizlik hesabında çok etkili olmuştur.

Sabit nokta hücrelerinin platosu sıcaklığının elde edilmesi, sıcaklığının basınç ile değişimi, daldırma derinliği testi gerçekleştirilerek hücrenin metrolojik karakterizasyonu belirsizlik hesabı ile birlikte çıkarılmıştır. Yapılan metrolojik karakterizasyonda ise;

- 0,3 mK dağılım ile CO₂ üçlü nokta sıcaklığı ölçümü gerçekleştirilmektedir. Genişletilmiş belirsizliği ise 1,16 mK'dir.
- Daldırma derinliği testi ile dT/dl değişimi 0.0018 °C.cm⁻¹ olarak elde edilmiştir.
- 216 K ile 293 K sıcaklık aralığındaki dp/dT değişimi 25 kPa.K⁻¹ ile 122 kPa.K⁻¹ arasında değişmektedir.

Tez çalışmasının bu aşamasında CO₂ buhar basınç termometresi yapılarak bu termometrenin termo-fiziksel özelliği üç farklı CO₂ hücresi kullanılarak araştırılmıştır. İlk hazırlan buhar basınç termometresi ile herhangi bir değer elde edilmemiştir. Çalışan diğer iki adet CO₂ buhar basınç termometresi oluşturulmuş, dolumu gerçekleştirilmiştir. Termometrelerin ait deneysel termo-fiziksel özelliği çıkarmak için ITS-90 sıcaklık ölçeğinde değerleri tanımlı olan sabit noktalarda [2] basınç ölçümleri alınmıştır.

VPT₂ buhar basınç termometresi ile alınan deneysel ölçüm sonuçları ve sonuçlardan elde edilen denklem ile elde edilen basınç değerleri arasındaki fark 0,8 kPa'dır. Ayrıca ölçülen basınç değerleri ile hem interpolasyon Denklemi kullanılarak hesaplanan basınç değerleri literatürdeki yayınlar ile karşılaştırıldığında suyun üçlü noktası sıcaklığına kadar 0,4 kPa ve suyun üçlü noktası sıcaklığının üstünde ise yani 293 K'de 2,6 kPa'lık uyum göstermektedir.

VPT₃ hücresinin bir saat süren basınç platosunun ortalama değeri ve standart sapması sırasıyla 518,077 kPa ve 15,1084 Pa'dır. Belirsizliği ise 266 Pa'dır.

VPT₃ buhar basınç termometresi hücresi ile plato elde ettikten sonra hücre sırasıyla CO₂ (216,592 K), cıva (234,3156 K) ve suyun (273,16 K) üçlü nokta sıcaklıklarının gerçekleştirildiği sabit noktalara daldırılarak sıcaklık - basınç ilişkisi elde edildi.

VPT₃ buhar basınç termometresi ile ölçülen ve hesaplanan ampirik basınç değerleri arasında mükemmel bir uyum mevcut olup, 0,02 kPa içindedirler. Bu çalışmada sunulan değerler ile raporlanan değerler birbirleri ile karşılaştırıldığında 234 K kadar

0,1 kPa'lık uyum görülmektedir. Sadece suyun üçlü noktası sıcaklığında, yayınlanan değerler ile bu çalışma arsındaki fark sırasıyla 0,25 kPa ve 0,53 kPa'dır.

Bu tez çalışması sonucunda hem sıcaklık hem de basınç ölçümlerinde kullanılacak düşük bir belirsizliğe sahip yeni bir ulusal standart ülkemize kazandırılmıştır. Oluşturulan sistem ile hassas sıcaklık ve basınç ölçümlerinin gerçekleştirilmesinin yanı sıra,

- ✓ Sıcaklık ölçeğinin gerçekleştirimi esnasında iç kontrol mekanizması olarak,
- ✓ Farklı sıcaklık ölçeği gerçekleştirimi karşılaştırmalarında,
- ✓ İkincil seviye termometrelerin kalibrasyon ölçümlerinde,
- ✓ Sıcaklık ölçeğindeki yaklaşımların yapılmasında,

yapılması konusunda çalışmaların devam etmesi mümkün olacaktır.

Ayrıca üçlü nokta sıcaklığındaki farkın nedeni araştırılması esnasında safsızlığın sıcaklığa olan etkisi incelenmiştir. Kullanılan gazın içindeki safsızlıkların sıcaklığa etkisini hesaplamak için Raoult Yasası kullanılmış olup, OME yöntemi ile sıcaklık düzeltmesi 0,133 mK olarak hesaplandı.

$1/F$ gerçekleştirme yöntemi ile erime eğrisi elde edilirken ΔT sıcaklık farkına karşılık erimiş CO_2 fraksiyon fonksiyonu ($1/F$) olarak elde edilerek safsızlıklar nedeniyle donma nokta sıcaklığının düşmesi farklı lineer regresyonlarda elde edildi. İki farklı lineer regresyonda sırasıyla -0,012 mK ve -0,0227 mK düzeltmeleri tespit edildi. Bu da gazın içinde bulunan safsızlığın etkin olduğunu göstermektedir. Bu nedenle safsızlığın sıcaklığa etkisini net olarak tespit etmek için üretici tarafından verilen gaz safsızlık sertifikası yanı sıra gazın analizinin tam olarak yapılması gerekmektedir. Ayrıca gazın saflaştırılması için çalışmaların geliştirilmesi önerilmektedir. Böylece saflaştırma yapılarak, safsızlığın sıcaklığa ve basınca etkisinin incelenmesi mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] The International Practical Temperature Scale of 1968, Adopted by the Comite International des Poids et Mesures, *Metrologia*, 1969, **5**, 35.
- [2] Bedford R. E. and Kirby C. G. M., Notes on the Application of the International Practical Temperature Scale of 1968, *Metrologia*, 1969, **5**, 83-88.
- [3] Bedford, R. E. and Kirby C. G. M., International Practical Temperature Scale of 1968, Amended edition 1975), *Metrologia*, 1976, **12**, 7-9.
- [4] Preston-Thomas H., International Temperature Scale of 1990, *Metrologia*, 1990, **27**, 3-10.
- [5] Schooley J. F, *Thermometry*, Second Printing, CRC Press, Inc., 1988.
- [6] Biro T. S., *Is there a Temperature?, Conceptual Challenges at High Energy, Acceleration and Complexity, Fundamentals Theories of Physics*, **1014**, Springer Science+Business Media, DOI 10.1007/978-1-4419-8041-0-2, LLC2011, 2011.
- [7] Nicholas J. V., White D. R., *Traceable Temperature*, John Wiley & Sons Ltd., Print ISBN 0-471-49291-4 Electronic ISBN 0-470-84615-1, 2001.
- [8] Quinn T. J., *Temperature*, Second Edition, Academic Press Limited, London, 1990.
- [9] Preston-Thomas H., Bloembergen P. and Quinn T. J., *Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990*, Reprinting of the first edition, BIPM, Paris, 1997.
- [10] Quinn T. J., Temperature Scales from the Early Days of Thermometry to the 21th Century, *IMEKO World Congress*, 2004, <http://www.imeko.org/publications/tc12-2004/PTC12-2004-PL-001.pdf> (Ziyaret tarihi: 18 Kasım 2009).
- [11] Fischer J., Fellmuth B., Seidel J., Buck W., Towards a new definition of the kelvin: ways to go, *IMEKO World Congress*, 2004, <http://www.imeko.org/publications/tc12-2004/PTC12-2004-PL-002.pdf> (Ziyaret tarihi: 18 Kasım 2009).
- [12] Sarıkaya Y., *Fizikokimya*, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, 153, 2000.
- [13] Levine I. N., *Physical Chemistry*, Third Edition, McGraw-Hill Book Company, 1988.
- [14] Kaufman M., *Principles of Thermodynamics*, Marcel Dekker Inc., ISBN:0-8247-0692-7, New York, 2002.
- [15] Ambrose D., The Triple Point Of Carbon Dioxide as a Thermometric Fixed Point, *British Journal of Applied Physics*, 1957, **8**, 32-34.
- [16] Michels A., Wassenaar T., Sluyters Th. and De Graaff W., The Triple points of Carbon dioxide and of Argon as fixed points for the calibration of thermometers, *Physica*, 1957, **XXIII**, 89-94.

- [17] Hermier Y. and Bonnier G., Triple Point of Carbon Dioxide in a Multi-Compartment Sealed Cell, Temperature Measurement, *Proceedings of the International Symposium on Temperature Measurement in Industry and Science*, Beijing, China, 72, 1986.
- [18] Crovini L., Bedford R. E., Moser A., Extended List of Secondary Reference Points, *Metrologia*, 1977, **13**, 197-206.
- [19] Blanes-Rex R., Fernandez E. P. A. and Guzman F., On the Triple Point Temperature of CO₂, *Cryogenics*, 1982, **22**, 113-114.
- [20] Bedford R. E., Bonnier G., Mass H. and Pavese F., Recommended Values of Temperature for a Selected Set of Secondary Reference Points, *Metrologia*, 1984, **20**, 145-155.
- [21] Head D. I., Hermier Y., Bonnier G., Rusby R. L., The triple point of carbon dioxide, *BIPM CCT 17*, 89/28, 1989.
- [22] Head D. I., Hermier Y., Bonnier G., Rusby R. L., Wei M., Measurements of Carbon Dioxide and Xenon Triple Point Cells, *4th Symposium on Temperature and Thermal Measurement in Industry and Science*, Helsinki, Finland, 118-125, 17-19 September 1990.
- [23] Ancsin J., Development of cryogenic sealed cells as temperature standards: their filling system and the purification of CO₂, *Metrologia*, 1992, **29**, 71-78.
- [24] Span R. and Wagner W., A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 M Pa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1996, **25**, 1509-1596.
- [25] Bedford R. E., Bonnier G., Mass H. and Pavese F., Recommended Values of Temperature on the International Temperature scale of 1990 for a Selected Set of Secondary Reference Points, *Metrologia*, 1996, **33**, 133-154.
- [26] Sutton G., Head D. I., A Carbon Dioxide Triple Point Cell for Use with Long Stem SPRTs, *International Seminar on Low Temperature Thermometry and Dynamic Temperature Measurement*, Edited by A Szmyrka-Grzebyk, Wroclaw-L_dek Zdrój, Poland, 1997.
- [27] Ahmed M. G., Ali K., Hermier Y., Realisation and Study of CO₂ Triple Point Thermometric Cell, *Revue Française de Metrologie*, 2007(10), **2007-2**, 33-35.
- [28] Çengel Y.A ve Boles M.A., Çeviri: Taner Derbentli, *Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik*, Birinci Basım, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 11-67, 1996.
- [29] Sostmann H. E., Fundamentals of Thermometry Part VII: Metal Melting and Freezing Equilibria, Phase, Phase Diagrams, Cryoscopic Constant, *ISOTECH Journal of Thermometry*, 1993, **4**, 59-80.
- [30] Reif F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, 19th Printing, McGraw-Hill Book Company, 301-306, 1987.
- [31] Gaskell D. R., *Introduction to Metallurgical Thermodynamic*, Scripta Publishing Company, Washington, 1973.

- [32] White D. R., Ballico M., Del Campo D., Duris S., Filipe E., Ivanova A., Kartal Dogan A., Mendez-Lango E., Meyer C. W., Pavese F., Peruzzi A., Renaot E., Rudtsch S., Yamazawa K., Uncertainties in the realization of the SPRT sub-ranges of the ITS-90, http://www.bipm.fr/en/committees/cc/cct/publications_cc.html, 7-13, (Ziyaret tarihi:18 Nisan 2010).
- [33] Ahmed M. G., Realization of the triple point of argon on the ITS-90 as a primary fixed point at NIS, Doktora Tezi, Cairo University, 2003.
- [34] Chalmers B., *Principles of Solidification*, John Wiley & Sons, New York, 1964.
- [35] Mangum B. W., Bloembergen P., Fellmuth B., Marcarino P., Pokhodun A. I., On the influence of impurities on fixed-point temperatures, *BIPM CCT 20*, 99-11, Paris, 1999.
- [36] Fellmuth B., Fischer J., Tegeler E., Uncertainty budgets for characteristics of SPRTs calibrated according to the ITS-90, *BIPM CCT 21*, 01-02, Paris, 2001.
- [37] Strouse G. F., NIST Methods of Estimating the Impurity Uncertainty Component for ITS-90 Fixed-Point Cells from the Ar TP to the Ag FP, *BIPM CCT 22*, 03-19, Paris, 2003.
- [38] McLaren E. H., The freezing points of high purity metals as precision temperature standards , *Can. J. Phys.*, 1957, **35**, 1086-1106.
- [39] McLaren E. H., The freezing points of high purity metals as precision temperature standards, *International Symposium on Temperature and Thermal Measurements proceedings*, 1962, **3**, 185-198.
- [40] McLaren E. H., The freezing points of high purity metals as precision temperature standards: V. thermal analyses on 10 samples of tin with purities greater than 99.99+% , *Can. J. Phys.*, 1960, **38**, 100-118.
- [41] Lee H. K., Gam K. S., Rhee C., Realization of the Indium Freezing Point, *Metrologia*, 1991, **28**, 413-417.
- [42] Ancsin J., Impurity dependence of the melting point of tin and a study of its eutectic family, *6th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements Proceedings*, **1**, 69-74, Torino, Italy, 10-12 September 1996.
- [43] Fellmuth B., Comments on the underestimation of the change in fixed point temperatures by impurities due to a non-justified application of Raoult's law, *BIPM CCT 22*, 03-12, Paris, 2003.
- [44] Hill K. D. and Rudtsch S., Thermometry's dependence on chemical metrology: a needs-based assessment, *Metrologia*, 2005(1), **42**, L1-L4.
- [45] Fellmuth B., Hill K. D., Estimating the influence of impurities on the freezing point of tin, *Metrologia*, 2006(1), **43**, 71-83.
- [46] Kalemci M., Investigation of the Effects of Thermal and Chemical Impurities on the Phase Transition Curves of Home-Made Mercury Triple Point Cells, Doktora Tezi, Yeditepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 403335.

- [47] Bedford R. E, Quinn T., *Techniques for approximating the international temperature scale of 1990*, BIPM, Paris, 1997.
- [48] Pavese F., Molinar G., *Modern Gas-Based Temperature and Pressure Measurements*, Plenum Press, New York and London, 1992.
- [49] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431112000634> (Ziyaret tarihi: 20 Nisan 2012).
- [50] Bridgeman O. C., A fixed point for the calibration of pressure gauges. The vapor pressure of liquid carbon dioxide at 0 °, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1174-1183.
- [51] Michels A., Blaise B. and Hoogschagen J., The melting line of carbon dioxide up to 2800 atmospheres, *Physica*, 1942, **IX**, No 6, 565-573.
- [52] Michels A., Wassenaar T., Zwietering Th. and Smits P., The Vapour Pressure of Liquid Carbon Dioxide, *Physica*, 1950, **XVI**, No 5, 501-504.
- [53] Cook D., The Carbon–dioxide-nitrous-Oxide Systems in the Critical Region, *Proc. R.Soc.Lond. A*, 1953, **219**, 245-256.
- [54] Holste J. C., Hall K. R., Eubank P. T., Esper G., Watson M. Q., Warowny W., Bailey D. M., Young J. G. and Bellomy M. T., Experimental(p, V_m, T) for pure CO₂ between 220 and 450 K, *J.Chem. Thermodynamics*, 1987, **19**, 1233-1250.
- [55] Duschek W., Kleinrahm R., and Wagner W., Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation to carbon dioxide, *J. Chem. Thermodynamics*, 1990, **22**, 841-864.
- [56] Yurttaş L., Holste J. C. and Hall K. R., Semiautomated Isochoric apparatus for p-V-T and Phase Equilibrium studies, *J. Chem. Eng. Data*, 1994, **39**, 418-423.
- [57] <http://isotech.co.uk> (Ziyaret tarihi: 7 Ekim 2008) .
- [58] <http://us.flukecal.com/products/temperature-calibration/its-90-temperature-standards/5681-5683-5684-and-5685-quartz-sheath-> (Ziyaret tarihi:05 Ocak 2012).
- [59] Sostmann H. E., Fundamentals of Thermometry Part I, *Isotech Journal of. Thermometry*, 1990, **1**, No. 1, 1-18.
- [60] Direnç Metrolojisi Eğitim Dokümanı, TÜBİTAK UME, Kocaeli, 35-36, 2010.
- [61] <http://www.mintl.com/media/pdfs/6015t.pdf> (Ziyaret tarihi:05 Ocak 2012).
- [62] <http://www.tinsley.co.uk/products/standard-resistors/5685.htm>, (Ziyaret tarihi:05 Ocak 2012).
- [63] *Fluke 742A Series, Resistance Standards Instruction Manual*, John Fluke Instruments, USA, September 1989.
- [64] *Low Level Measurements Handbook*, 6th Edition, Keithley Instruments Inc., 2004.

- [65] Digiquartz Pressure Instrumentation – User's Manual for model 745 high Accuracy Laboratory Standard, Paroscientific Inc, Bölüm 2, 1-2.
- [66] <http://us.flukecal.com/products/temperature-calibration/calibration-baths/compact-calibration-baths> (Ziyaret tarihi:05 Ocak 2012).
- [67] <http://www.iupac.org/news/archives/2007/atmic-weights-revised07.html>, (ziyaret tarihi: 16 Mart 2010).
- [68] Fassnacht E. F. and Del Rio F., The vapour pressure of CO₂ from 194 to 243 K, *J.Chem Thermodynamics*, 1984, **16**, 469-474.
- [69] Bignel N. and Bean E., A Fixed Point on the Pressure Scale: Carbon Dioxide Vapor Pressure at 273.16 K, *Metrologia*, 1988, **25**, 141.
- [70] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, first edition, 1993, corrected and reprinted 1995, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1995.
- [71] *EA-4/02 Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration*, European Accreditation, 1999.
- [72] White D. R., Ballico M., Del Campo D., Duris S., Filipe E., Ivanova A., Kartal Dogan A., Mendez-Lango E., Meyer C., Pavese F., Peruzzi A., Renaot E., Rudtsch S., Wang T., Yamazawa, K., Uncertainties in the SPRT Subranges of ITS-90: Topics for Further Research, *International Journal of Thermophysics*, 2011(8-9), **31**, 1749-1761, DOI 10.1007/s10765-010-832-7.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] Bojkovski J., Arifoviç N., **Dogan A. K.**, Kalemci M., Petrusova O., Simic S., Veliki T., Zvizdic D., Drnovsek J., Comparison of the Realisations of the ITS-90 Over the Range of 83.8058 K to 692.677 K, *Temperature Conference*, Los Angeles, USA, 2012.
- [2] **Kartal Dogan A.**, Bonnier G., Uytun A., Kocas I., Durgut Y., Toward Carbon Dioxide Vapour Pressure Thermometer, *International Journal of Thermophysics*, 2011(11), **32**, 2230-2238.
- [3] Peruzzi A., Bosma R., Kerkhof O., Rosenkranz P., Del Campo Maldonado M.D., Strnad R., Nielsen J., Anagnostou M., Zvizdic D., Grudnewicz E., Nedea M., Neagu D.M., Steuer P., Filipe E., Lobo I., Antonsen I., Renaot E., Heinonen M., Weckstrom T., Bojkovski J., Turzo-Andras E., Nemeth S., White M., Tegeler E., Dobre M., Duris S., **Kartal Dogan A.**, Uytun A., Augevicius V., Pauzha A., Pokhodun A., Simic S., "EURAMET T.K7 Key Comparison of Water Triple Point Cells", *International Journal of Thermophysics*, 2011, **32**, 2516-2532, DOI: 10.1007/s10765-011-1048-1.
- [4] White D. R., Ballico M., Del Campo D., Duris S., Filipe E., Ivanova A., **Kartal Dogan A.**, Mendez-Lango E., Meyer C., Pavese F., Peruzzi A., Renaot E., Rudtsch S., Wang T., Yamazawa K., Uncertainties in the SPRT Subranges of ITS-90: Topics for Further Research, *International Journal of Thermophysics*, 2011(8-9), **31**, 1749-1761, DOI 10.1007/s10765-010-832-7.
- [5] **Kartal Dogan A.**, Kalemci M., Derelioglu A., Ozcan K., Calibration of Intelligent Resistant Temperature Devices, *International Metrology Conference, CAFMET*, Cairo, Egypt, 19-23 April 2010.
- [6] **Kartal Dogan A.**, Arifoviç N., National interlaboratory comparison of thermocouples in the temperature range from 500 °C to 1040 °C, *International Metrology Conference, CAFMET*, Cairo, Egypt, 19-23 April 2010.
- [7] Peruzzi A., Del Campo Maldonado D., Steuer P.P.M., Bojkovski J., Dobre M., Ranosta R., Filipe E., **Kartal Dogan A.**, Pokhodun A., Linking the Results of EURAMET T.K7 and CCT K7 Comparisons, *Acta Metrologica Sinica*, **27(4A)**, 2008.
- [8] White R., Ballico M., Del Campo D., Duris S., Pilipe E., Ivanova A., **Kartal Dogan A.**, Mendez Lango E., Meyer C. W., Pavese F., Peruzzi A., Renaot E., Rudtsch S., Yamazawa K., Uncertainties in the Realization of the SPRT Sub-ranges of the ITS-90, *International Journal of Thermophysics*, 2007(6), **28**, 1868-1881.
- [9] **Kartal Dogan A.**, Bonnier G., Uytun A., Kocas I., Durgut Y., Towards Carbon Dioxide Vapour Pressure Thermometer, *The 11th International Symposium on Temperature and Thermal Measurement in Industry and Science TEMPMEKO & ISHM*, Portoroz, Slovenia, May 31-June 4 2010.

- [10] Uytun A., Oğuz AYTEKİN S., **Kartal Doğan A.**, Mahmoud E. E., Ahmed M. G., Ali K., Bilateral Comparison Of The Dew Point Meter In The Dew/Frost Range From -60 °C To 60 °C DP/FP Between TUBITAK UME And NIS, *The 11th International Symposium on Temperature and Thermal Measurement in Industry and Science TEMPMEKO & ISHM*, Portoroz, Slovenia, May 31-June 4 2010
- [11] Heinonen M., Anagnostou M., Bell S., Stevens M., Benyon R., Bergerud R. A., Bojkovski J., Bosma R., Nielsen J., Böse N., Cromwell P., **Kartal Dogan A.**, Aytakin S., Uytun A., Fericola V., Flakiewicz K., Bertrand B., Hudoklin D., Jacobson P., Kentved A., Lóio I., Mamontov G., Masarykova A., Mitter H., Mnguni R., Otych J., Steiner A., Zsófia N. S., Zvizdic D., Investigation Of The Equivalence Of National Dew-Point Temperature Realizations In The Range -50 °C To +20 °C, *The 11th International Symposium on Temperature and Thermal Measurement in Industry and Science TEMPMEKO & ISHM*, Portoroz, Slovenia, May 31-June 4, 2010.
- [12] **Kartal Dogan A.**, Uytun A., Kalemci M., Özdemir K., Interlaboratory comparison of Digital Thermometer between the temperature range from -40 °C to 420 °C, *IMEKO World Congress Fundamentals and Applied Metrology*, Lisbon Portugal, September 6-11, 2009.
- [13] Uytun A., **Kartal Dogan A.**, Construction of UME Made Humidity Fixed Points (The use of salt solutions as comparison medium), *International Metrology Conference CAFMET*, Tunisia, April 21-25, 2008.
- [14] Uytun A., **Kartal Dogan A.**, Recent Developments in TUBITAK UME-Made Triple Point of Water Cells, *International Metrology Conference CAFMET*, Tunisia, April 21-25, 2008.
- [15] Özcan K., **Doğan A. K.**, Kızılötesi kulaktan Sıcaklık Ölçen Termometrelerin Kalibrasyonu, *VII.Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi*, İzmir, Türkiye, 30 Ekim -1 Kasım 2008.
- [16] Bonnier G., Diril A., Arai M., Ballico M., Chimenti V., Duris S., Filipe E., Ivanova A., **Kartal Dogan A.**, Mendez-Lango E., Meyer C., Pavese F., Peruzzi A., Renaot E., Seidel J., Stock M., Ugur S., White D.R., Uncertainty Budgets for SPRT Calibrations at the Defining Fixed Points, *The 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurement in Industry and Science TEMPMEKO*, Dubrovnik, Croatia, June 22-25, 2004.
- [17] Uytun A., **Kartal Dogan A.** and Ugur S., Construction and Characterization of The UME Made Water Triple Point Cells, *XVII IMEKO World Congress* Dubrovnik, Croatia, June, June 22-28, 2003.
- [18] Kalemci M., **Kartal Doğan A.**, U. Sevilay, Noatsch U., Tegeler E., Thiele-Krivoj B., A Bilateral Comparison Between UME and PTB, *Temperature Conference*, Chicago, USA, October 2002.
- [19] **Doğan A. K.**, Uğur S., Construction of tin fixed point cell, *The 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurement in Industry and Science*, TEMPMEKO, Berlin Germany, June 19-21, 2001.
- [20] **Kartal Doğan A.**, Uytun A., Abacıoğlu U., Sıvı-Gam Termometreler, *III. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 7-8 Ekim 1999.

- [21] **Doğan A. K.**, Uğur S., Bahçe A. ve Heyer D., UME ile PTB arasında yapılan kalay ve çinko sabit noktalarının karşılaştırmaları, *III. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi*, Eskişehir, 7-8 Ekim 1999.
- [22] Uğur S., **Doğan A.**, Bahçe A., Realization of Tin and Zinc Fixed points at National Metrology Institute (UME) in Turkey, *The 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, Edited by J.F. Dubbeldam, Vol.2, pp.615, Delft, Holland, June 01-03,1999.
- [23] İnce A., **Kartal A.**, Realization of Home Made Water Triple Point Measurements Using Immersion Cooler & Dry Ice Methods & Their Respective Differences, *XIV. IMEKO World Congress*, Tampere, Finland, June 02-06, 1997.
- [24] **Kartal A.**, Kuyruklyıldız A., İnce A. T., Uluslararası Sıcaklık Ölçeği 1990 (ITS-90)'a Göre karşılaştırmalı Kalibrasyonların Yapılması, *II. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 23-24 Ekim 1997.
- [25] Kuyruklyıldız A., **Kartal A.**, İnce A. T., Isılçiftlerin Karşılaştırmalı Metoda Göre Kalibrasyonları , *II. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 23-24 Ekim 1997.
- [26] İnce A. T., **Kartal A.**, Uluslararası Sıcaklık Ölçeği 1990 (ITS-90)'nın Ulusal Metroloji Enstitüsü'nde (UME) Gerçekleştirilmesi ve Muhafazası, *II. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 23-24 Ekim 1997.
- [27] İnce A., **Kartal A.**, Başyiğit U., Construction of Home-Made Water Triple Point Cells and Their Intercomparison With Other National Laboratories, *The 6th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, Torino, Italy, September 10-12,1996.

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Yozgat'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1989 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 1994 yılında Fizikçi olarak mezun oldu. 1998-2001 yılları arasında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 1996 yılından beri TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsünde Uzman Araştırmacı olarak görev yapmaktadır. 2005 -2011 yılları arasında, sıcaklık ve nem ile ilgili büyüklükler ilgili olarak CCT Sıcaklık Ölçümleri Danışma Kurulu üyesi yapmıştır. Ayrıca CCT sıcaklık belirsizlik çalışma grubu olan Çalışma Grubu 3 ve nem ölçümleri alanında Çalışma Grubu 6'da çalışmalar yapmıştır. Ayrıca EURAMET ve IMEKO Teknik Komite 12'de ülkemizi temsil etmiştir.