KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVACILIK BİLİMİ VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAVACILIKTA KULLANILAN AA2024-T3 ALÜMİNYUM ALAŞIMININ LAZER İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ

ALİ GÜNERHAN

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVACILIK BİLİMİ VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAVACILIKTA KULLANILAN AA2024-T3 ALÜMİNYUM ALAŞIMININ LAZER İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ

ALİ GÜNERHAN

Doç. Dr. Belgin GENÇ ÖZTOPRAK
Danışman, Kocaeli Üniversitesi ……

Doç. Dr. Önder ALTUNTAŞ
Jüri Üyesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi ……

Dr. Öğr. Üyesi Merve DANDAN DOĞANCI
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi ……

Tezin Savunulduğu Tarih: 05.02.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans eğitimim süresince tez konusu belirlememde ve bu tezin hazırlanmasında ihtiyaç duyduğum her an bana desteğini ve bilgisini sunan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Belgin GENÇ ÖZTOPRAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda ekipman ve laboratuvarları kullanmama imkân veren Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi (LATARUM), Havacılık Malzemeleri Araştırma Geliştirme Laboratuvarı (HAMAG) yönetici ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez uygulamalarında katkılarından dolayı Doç. Dr. Erhan AKMAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmamdaki yüzey analizlerinin gerçekleştirilmesinde FHD-2020-1673 nolu proje ile desteğinden dolayı Kocaeli Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederim. TÜBİTAK 118M280 "Karbon Kompozit ile Alüminyum Alaşımını Yapıştırmada Mekanik Kilitleme Sağlamak İçin Lazerle Yüzey İşleme Prosesi Optimizasyonu" projesine malzeme desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Beni her koşulda destekleyen ve ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan değerli annem Nurhayat GÜNERHAN'a çok teşekkür ederim.

Şubat – 2021 Ali GÜNERHAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR viii
ÖZET x
ABSTRACT xi
GİRİŞ 1
1. LAZER 3
1.1. Lazer Fiziğinin Temeli 3
1.2. Lazer Malzeme Etkileşimleri 11
1.3. Lazer ile Yapılan Uygulamalar 16
1.4. Islanabilirlik 18
1.5. Hidrofobik/Süper-Hidrofobik Kavramı 20
1.6. Yüzey Özelliklerinin Değiştirilmesi ve Yüzey İşleme Teknikleri 21
1.6.1. Mekanik aşındırma 21
1.6.2. Kimyasal ile aşındırma (Etching) 22
1.6.3. Kimyasallar ile yüzey kaplama 22
1.6.3.1. Elektrokimyasal kaplama 22
1.6.3.2. Alaşımsızlaştırma (De-alloying) 22
1.6.3.3. Kaygan sıvı aşılanmış gözenekli yüzeyler (SLIPS) 23
1.6.4. Plazma aşındırma (etching) 23
1.6.5. Lazer yüzey işleme 23
1.7. Metal Alaşımların Lazerle Yüzeylerinin İşlenmesi 25
1.8. Süper-hidrofobik Yüzey Çalışmaları ve Islanabilirlik Değişimleri 26
1.9. Lazer ile İşlenen Yüzeylerin Morfolojik ve Kimyasal Analizleri 28
2. MALZEME, YÖNTEM VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU 32
2.1. Alüminyum Alaşımı ve Numune Hazırlanması 32
2.2. Lazer Yüzey İşlemede Kullanılan Deney Düzeneği 32
2.3. Deneylerde Kullanılan Lazer Yüzey İşleme Parametrelerinin Belirlenmesi 35
2.4. Temas Açısı Ölçümü (Kontak Açısı Cihazı) 37
2.5. Optik Mikroskop Ölçümleri 38
2.6. Yüzey Pürüzlülüğü (Profilometre cihazı) 38
2.7. Fourier dönüşümlü Kızılötesi-Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi (FTIR-ATR) 39
2.8. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 41
2.9. Süper-hidrofobik Yüzey ve Hidrofobik Yüzeyin Kendi Kendini Temizlemesi 42
2.10. Yüzey Buzlanma Testi 42
2.11. Isıl İşlem 42
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ANALİZLER 44

3.1. Lazer Yüzey İşlemeden Sonra Islanabilirlik Değişiminin İncelenmesi (Su Temas Açısı ve Kayma Açısı) 44
3.2. Lazer Gücünün ve Tarama Hızının Islanabilirlik Üzerine Etkisinin Taguchi Metodu ile İncelenmesi 50
3.3. Lazer ile İşlenen Yüzeylerin Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi 51
3.4. Lazer ile İşlenen Yüzeylerin Pürüzlülük Değişimleri 55
3.5. Yüzeyin Kimyasal (FTIR-ATR, XPS) Durumunun İncelenmesi 56
3.6. Isıl İşlemin Islanabilirlik Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi 68
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 70
5. GELECEKTE YAPILMASI PLANLANAN ÇALIŞMALAR 76
KAYNAKLAR 77
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 83
ÖZGEÇMİŞ 84

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Kendiliğinden ışıma, uyarılmış ışıma ve uyarılmış soğurma 5
Şekil 1.2. Dört seviyeli lazer pompalama sistemi 6
Şekil 1.3. Temel lazer şematik diyagramı 6
Şekil 1.4. Fiber lazeri oluşturan elemanlar 11
Şekil 1.5. Fiber yükselteci oluşturan elemanlar 11
Şekil 1.6. Fotokimyasal (soğuk) ve fototermal (sıcak) ablasyon süreçleri 15
Şekil 1.7. Lazerin uygulama alanları 16
Şekil 1.8. Young teorisinin şematik gösterimi 19
Şekil 1.9. Wenzel ve Cassie-Baxter teorisinin şematik gösterimi 19
Şekil 1.10. Sıcak ablasyon oluşumu 24
Şekil 1.11. Artan lazer akısının malzemenin yüzeyinde oluşturulan şekiller üzerindeki etkisi 29
Şekil 1.12. Çeşitli yüzeylerde C-C(H) grubunun (% olarak) bağıl yoğunluğunun karşılaştırılması 30
Şekil 2.1. Farklı metaller için farklı dalgaboyundaki lazerleri soğurma spektrumu 33
Şekil 2.2. Alüminyum malzemelerin yüzey işlemesinde kullanılan fiber lazer ve galvo tarama kafası 34
Şekil 2.3. Lazer deney düzeneği, atım üst üste binmesinin şematik gösterimi ve lazer kafes ve çizgi tarama yönlerinin gösterimi 34
Şekil 2.4. Temas açısı ölçüm cihazı 37
Şekil 2.5. Lazerle işlenmiş yüzeylerin görüntülenmesinde kullanılan Olympus BX51 optik mikroskop 38
Şekil 2.6. Profilometre cihazı 39
Şekil 2.7. FTIR-ATR spektrofotometresi 40
Şekil 2.8. Numunelerin kimyasal analizlerinin yapıldığı XPS cihazı 41
Şekil 2.9. Termometre prop 42
Şekil 2.10. Tavlama işleminin yapıldığı fırın 43
Şekil 3.1. A1-A9 numunelerinin zaman içindeki temas açısı değişimi (Tüm numuneler ortam havasında depolanmıştır) 45
Şekil 3.2. Kafes ve paralel (çizgi) şekillerde yüzeyleri ablasyona uğramış numunelerin temas açısı değişimi (A1P, A2P ve A3P paralel çizgiler ve A1, A2 ve A3 kafes şeklinde tarandı. Numuneler Tablo 2.1'deki lazer parametrelerine göre işlendi) 46
Şekil 3.3. Tablo 2.1'deki A1 lazer parametrelerine göre ablasyona tabi tutulmuş iki AA2024-T3 numunesinin ortam havasında ve plastik bir torbada depolanması sonucu zaman içindeki temas açısı değişimi 47
Şekil 3.4. İşlem görmemiş (a)-(b) ve lotus etkisi göstermiş A8 numunesinin (c)-(d) kendi kendini temizleme özelliği 48

Şekil 3.5. İşlem görmemiş (a)-(b) ve lotus etkisi göstermiş A8 numunelerinin (c)-(d) yüzeyine aşırı soğutulmuş su (-16 °C) dökülerek numunelerin buzlanma özelliklerinin incelenmesi 49
Şekil 3.6. Ortalama temas açılarının S / N oranları için Taguchi ana etki eğrileri ve yanıt tablosu 51
Şekil 3.7. Lazerle ablasyon edilmiş A4 (a-c), A5 (d-f), A7 (g-i) ve A8 (j-l) numunelerin mikroskop görüntüleri. Sol sıra (a, d, g ve j), orta sıra (b, e, h ve k) ve sağ sıra (c, f, i ve l) mikroskop görüntüleri sırasıyla 5x, 20x ve 50x büyütmeyi temsil eder. 5x (a, d, g ve j), 20x (b, e, h ve k) ve 50x (c, f, i ve l) sırasıyla 200, 50 ve 50 µm olarak ölçeklendi 52
Şekil 3.8. Lazer ablasyona uğramış A1 (a) ve A2 (b) numunelerinin 5x mikroskop görüntüleri. Görüntüler 200 µm olarak ölçeklendi 53
Şekil 3.9. Lazerle ablasyona uğramış A3 (a-c), A6 (d-f) ve A9 (g-i) numunelerinin mikroskop görüntüleri. Sol sıra (a, d ve g), orta sıra (b, e ve h) ve sağ sıra (c, f ve i) mikroskop görüntüleri sırasıyla 5x, 20x ve 50x büyütmeyi temsil eder. 5x (a, d ve g), 20x (b, e ve h) ve 50x (c, f ve i) sırasıyla 200, 50 ve 50 µm olarak ölçeklendi 54
Şekil 3.10. A1P (a, b), A2P (c, d) ve A3P (e, f) numunelerinin mikroskop görüntüleri. Numunelerin yüzeyi paralel çizgiler şeklinde tarandı. (a), (c) ve (e), (b) ve (d) ve (f) görüntüleri sırasıyla 200, 50 ve 20 µm olarak ölçeklendi 55
Şekil 3.11. İşlem görmemiş, yüzeyi İPA ile temizlenmiş ve A1-A9 numunelerinin lazer ablasyon yapıldıktan sonra aynı gün içinde alınan FTIR-ATR spektrumları (a) ve lazer ablasyondan sonra 49 gün ortam havasından depolanmış numunelerin FTIR-ATR spektrumları (b) 58
Şekil 3.12. Lazerle yeni ablasyon edilmiş (A8Y), lazer ablasyondan sonra 49 gün ortam havasında depolanmış (A8O) ve lazer ablasyondan sonra fırında tavlanmış (A8F) numunelerin FTIR-ATR spektrumları 60
Şekil 3.13. İşlem görmemiş ve işlem görmemiş fırında tavlanmış numunelerin FTIR-ATR spektrumları 61
Şekil 3.14. Lazerle yeni ablasyon edilmiş (A9Y), lazer ablasyondan sonra 49 gün ortam havasında depolanmış (A9O) ve lazer ablasyondan sonra fırında tavlanmış (A9F) numunelerin FTIR-ATR spektrumları 62
Şekil 3.15. Fırında tavlanmış; işlem görmemiş, A8 ve A9 numunelerin FTIR-ATR spektrumları 63
Şekil 3.16. Lazer ablasyondan sonra 49 gün boyunca ortam havasında (A1) ve plastik bir torbada (A1P) depolanan numunelerin FTIR-ATR spektrumları 64
Şekil 3.17. İşlem görmemiş, temizlenmiş ve A1, A2, A3, A1P, A2P ve A3P numunelerinin lazer ablasyon yapıldıktan hemen sonraki FTIR-ATR spektrumları (a) ve İşlem görmemiş, temizlenmiş ve A1, A2, A3, A1P, A2P ve A3P numunelerinin lazer ablasyon yapıldıktan 49 gün sonraki FTIR-ATR spektrumları (b) 65

Şekil 3.18. A0 (İşlem görmemiş (a)), A8Y (Yeni ablasyon edilmiş (b)), A8P (Plastik torbada depolanmış (c)) ve A8Z (Ortam havasında depolanmış (d)) numunelerinin C 1s high resolution analizi 66
Şekil 3.19. A0 ((İşlem görmemiş) (a)), A8Y ((Yeni ablasyon edilmiş) (b)), A8P(c) ve A8Z(d) numunelerinin C 1s high resolution analizi 68

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. AA2024-T3 numunelerinin lazer ablasyon parametreleri 37
Tablo 3.1. A1-A9 ve A1P-A3P AA2024-T3 numunelerinin yüzey pürüzlülük parametreleri. A1-A9 numuneleri kafes desenine ve A1P-A3P paralel çizgi desenine göre lazer ablasyona tabi tutuldu..... 56

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

Al	: Alüminyum
C	: Karbon
Cd	: Cadium
cm	: Santimetre
cp	: Özgül ısı
Cr	: Krom
eV	: Elektronvolt
fs	: Femtosaniye
h	: Planck Sabiti (6,625x10-34 Js/molekül)
H	: Hidrojen
He	: Helyum
j	: Joule
k	: Boltzman sabiti, (j.K-1)
KBr	: Potasyum Bromür
kHz	: Kilohertz
kW	: Kilowatt
m	: metre
mJ	: Milijoule
mm	: Milimetre
mW	: Miliwatt
n	: Kırılma İndisi
N	: Azot
Nd	: Neodyum
Ne	: Neon
nm	: Nanometre
ns	: Nanosaniye
O	: Oksijen
ps	: Pikosaniye
s	: Saniye
Si	: Silisyum
Ti	: Titanyum
W	: Watt
Yb	: Ytterbium
µm	: Mikrometre
µW	: Mikrowatt

Kısaltmalar

FTIR-ATR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance (Fourier Dönüşümlü Kızılaltı - Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi)
HAZ	: Heat Affected Zone (Isıdan Etkilenmiş Bölge)

IR : Infrared (Kızılaltı)
İPA : İzopropil Alkol
Nd:YAG : Neodyum Yitriyum Alüminyum Garnet
NIR : Near Infrared (Yakın Kızılaltı)
SLIPS : Kaygan Sıvı Aşılanmış Gözenekli Yüzeyler
UV : Ultraviyole (Morötesi)

HAVACILIKTA KULLANILAN AA2024-T3 ALÜMİNYUM ALAŞIMININ LAZER İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Alüminyum 2024 ısıl işlem görmüş alaşımı (AA2024-T3) mükemmel yorulma dayanımı nedeniyle uçaklarda yaygın olarak kullanılan alaşımdır. Süper-hidrofobik AA2024-T3 yüzeyler ns atımlı bir fiber lazer kullanılarak tek bir adımda zaman içinde elde edildi. Farklı boyutlardaki mikro ve nano yapılar lazer çıkış gücü ve tarama hızının değiştirilmesi ile üretildi. AA2024-T3 numunelerinin ıslanabilirliği üzerine lazer parametrelerinin etkisi araştırıldı. Lazer ile yüzeyi eritilmiş tüm numuneler, işlem görmemiş numunede olduğu gibi, lazer eritmeden hemen sonra hidrofilik hatta süper-hidrofilik yüzey özelliğine sahipti. Böylece, lazer yüzey eritme işleminden hemen sonra alüminyum alaşımının yüzeylerinin süper-hidrofilik olduğu tespit edildi. Lazer yüzey eritme işleminden sonra AA2024-T3 numuneleri belirli bir süre için ortam havasında depolandı. Bunun sonucunda, lazerle işlem görmüş tüm numunelerin temas açısının zamanla arttığı saptandı. Ayrıca, bazı süper-hidrofobik numunelere 10°'den daha az eğim açısı verildiğinde su damlasının yüzeyden kayarak uzaklaşmış olduğu belirlendi. Su damlası temas açısının 150°'den fazla olması ve kayma açısının 10°'den daha az olması numunelerin depolandığı zaman ölçeğine bağlı olarak lotus etkisinin elde edildiğini ispatlamaktadır. Numunelerin yüzey topografyası optik profilometre ve mikroskop kullanılarak ölçüldü. Islanabilirlik üzerine yüzey kimyası değişikliklerini anlamak için FTIR-ATR ve XPS analizleri gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum, FTIR-ATR, Hidrofobik, Lazer Yüzey Modifikasyonu, XPS.

MODIFICATION OF SURFACE PROPERTIES OF AA2024-T3 ALUMINUM ALLOY USED IN AVIATION BY USING LASER

ABSTRACT

Aluminum alloy 2024 is the most widely used alloy for aircraft because of their excellent fatigue resistance. The super-hydrophobic AA2024–T3 sample surfaces were obtained over time in a single step by using a ns pulsed fiber laser. Different micro- and nano-structures were fabricated by changing the laser output power and scanning speed. The effects of laser parameters on the wettability of AA2024-T3 samples were examined. As with the untreated sample, all the laser-treated samples have a hydrophilic or super-hydrophilic surface property. It was found that the fresh laser-treated aluminum alloy surfaces are super-hydrophilic. And then, the AA2024-T3 samples were exposed to ambient air for a certain period. It was found that the CAs of all laser-treated AA2024-T3 samples increased over time. Also, the water drop moved away from the surface of some super-hydrophobic samples at angles of less than 10 degrees. Along with the water drop contact angle was more than 150˚ and the sliding angle was less than 10 degrees, it was proved that the lotus effect was obtained at various time scale. The surface topography of the samples was measured by using optical profilometer and microscope. FTIR-ATR and XPS analyses were performed for the surface chemistry changes on hydrophobicity.

Keywords: Aluminum, FTIR-ATR, Hydrophobic, Laser Surface Modification, XPS.

GİRİŞ

Son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte havacılık, otomotiv, telekomünikasyon ve sağlık endüstrisinde kullanılan metal alaşımlarının mevcut özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla lazer yüzey işleme üzerine sayısız çalışma yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Lazer yüzey işleme sahip olduğu yüksek kararlılık, güvenilirlik, yüksek hassasiyet ve çevre dostu olması (çevre ve insan sağlığı üzerinde herhangi bir olumsuz yan etkiye sahip olmaması) nedeniyle son yıllarda giderek artan bir ilginin merkezindeki çalışma konusu olmuştur. Bu tez çalışmasında, lazer parametrelerinin değiştirilmesinin, kafes ve paralel yüzey desenlerinin ve numune depolama koşullarının AA2024-T3 alüminyum alaşımının ıslanabilirlik davranışı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Mikroskop ve optik profilometre ile yüzey şekilleri incelenmiş, pürüzlülük değerleri belirlenmiştir ve yüzey morfolojisinin ıslanabilirlik üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca, Al2024 numunelerinin yüzey kimyasındaki değişimlerin incelenmesi amacıyla FTIR-ATR (Fourier Dönüşümlü Kızılaltı-Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi - Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance) ve XPS (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi – X-ray Photoelekctron Spectroscopy) spektroskopik analizleri yapılmıştır.

Birinci bölümde, lazer teknolojisinin gelişimi, çalışma prensibi, lazer çeşitleri, lazer malzeme etkileşimleri ile ilgili teorik bilgiler detaylandırılmıştır. Ayrıca, lazer ile yapılan yüzey uygulamaları hakkında bilgiler verilmiştir. Sonrasında, ıslanabilirlik kavramı ve dayandığı teoriler incelenmiş ve bu konuda metal alaşımları üzerinden yapılmış literatür çalışmalarına değinilmiştir.

İkinci bölümde, deneylerde kullanılacak malzeme, lazer deney düzeneği ve lazer yüzey işleme parametreleri verilmiştir. Deneylerden sonra malzemelerin yüzey karakterizasyonu için kullanılacak su temas açısı, optik mikroskop, profilometre, FTIR-ATR ve XPS cihazları tanıtılmıştır. Yüzeyde yapılacak kendi kendini temizleme, buzlanma ve kararlılık testleri hakkında bilgi verilmiştir. Lazer ablasyondan sonra numunelerin fırında tavlanma işlemi hakkında bilgi verilmiştir.

Üçüncü bölümde, lazer ablasyondan sonra her 7 günde bir olmak üzere 8 hafta boyunca yapılan su temas açısı ve kayma açısı ölçümlerini içermektedir. Su temas açısı ve kayma açısı değişimlerine neden olan faktörlerin anlaşılması için yapılan FTIR-ATR spektroskopik ve XPS analizlerini ve yorumlarını içermektedir. Malzemelerin yüzey morfolojik verilerini ve analizlerini içermektedir. Lazer parametrelerinin pürüzlülük üzerindeki etkilerinin anlaşılması için profilometre pürüzlülük değerlerini içermektedir. Ayrıca, ısıl işlem (fırında tavlanma) ve buzlanma gibi yüzey testlerinin verilerini içermektedir.

Dördüncü bölümle, lazer ablasyon sonucunda oluşan yüzey morfolojisinin ve kimyasal yapısının ıslanabilirlik üzerine etkileri yorumlanmıştır.

Beşinci bölümde, gelecekte yapılması planlanan çalışmalara yer verilmiştir

1. LAZER

Lazer ışını teorisi ilk olarak 1917 de Albert Einstein tarafından kuantum fizik teorisinin bir parçası olarak ortaya atılmıştır. Einstein'in bu teorisine göre; uyarılmış ışınım enerji seviyesindeki bir atom, düşük enerji seviyesine indiğinde foton yayması gerekir ve bunlar aynı yönlü, aynı fazda, tek renkli kutuplanmış bir ışık demeti üretirler. Bunun sonucunda da enerji meydana gelir. Einstein'in bu önerisi ile temellenen ve Ruby kristalinden yapılan ilk lazer Theodore Maiman tarafından 1960 yılında icat edilmiştir [1].

1.1. Lazer Fiziğinin Temeli

Günümüzde havacılık, otomotiv, telekomünikasyon ve sağlık vb. birçok alanda kullanılmaya başlanan lazer (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) teknolojisinin temeli, Albert Einstein'ın bulduğu uyarılmış ışıma kavramıdır. Lazerin çalışma prensibini anlamak için ilk olarak ışığın yapısı hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Işık, foton adı verilen enerji paketlerinden oluşur ve bu foton ışığın enerjisini oluşturur. Lazer sisteminde fotonların uyarılması sonucu belli bir miktar enerji açığa çıkar. Isısal denge durumunda, atomun enerji seviyelerinde meydana gelen ışımalı geçişler arasındaki ilişki Einstein katsayıları ve Boltzmann dağılımı ile verilir. Kendiliğinden geçiş olasılığı, soğurma ve uyarılmış ışıma süreçlerini ifade eden katsayılar Einstein katsayıları olarak bilinir [2].

Atomlar, iyonlar ve moleküller gibi atomik sistemler yalnızca kesikli enerji seviyelerinde oluşurlar. Bir elektron doğru koşullar sağlandığında temel seviyeden (en düşük enerji seviyesi) daha yüksek (uyarılarak) bir seviyeye geçebilir ya da daha yüksek bir seviyeden daha düşük bir seviyeye bozunabilir, ancak bu seviyeler arasında kalamaz. Bu izin enerji seviyelerine kuantum seviyeleri/durumları denir ve 1, 2, 3 vb. kuantum sayıları olarak isimlendirilir [3].

Bir elektronun üst enerji seviyesine çıkabilmesi için dış bir kaynaktan atomun enerji alması gerekmektedir. Bu elektromanyetik radyasyon (ışık) formundaki enerjinin

soğurulması ile gerçekleşebilir. Aynı şekilde elektron üst enerji seviyesinden alt enerji seviyesine indiğinde elektromanyetik radyasyon olarak bir enerji salmalıdır.

Işık hem parçacık hem de dalga özelliğine sahip foton olarak adlandırılan taneciklerden oluşmaktadır. Bir fotonun kendi enerjisini belirlemek için Denklem (1.1)'den faydalanılır.

$$E = hv \tag{1.1}$$

Burada v ışığın frekansı ve h Planck sabitini ($6{,}625 \times 10^{-34}$ Js/molekül) ifade etmektedir. Her atom kendisini en düşük enerji seviyesinde tutmaya meyillidir. Bu alt enerji seviyesine taban/zemin seviyesi denir [2].

$$E_2 - E_1 = hv_{21} \tag{1.2}$$

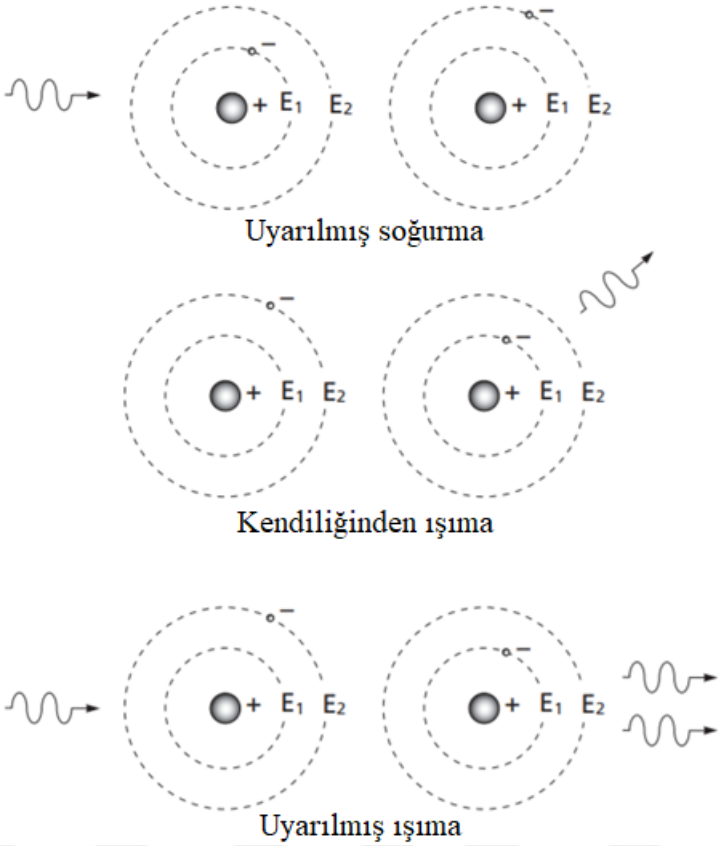
Denklem 2.1'de E_2 ve E_1 kesikli enerji seviyesi v_{21} dalgaboyu frekansı ve h Plank sabitini ($6{,}625 \times 10^{-34}$ Js/molekül) ifade etmektedir. Lazer ortamı çok sayıda özdeş atomik sistemin bir grubu olarak ele alınabilir. Termal dengede ortamdaki düşük enerji seviyeleri (E_1) yüksek enerji seviyelerinden (E_2) daha fazla doluluk oranına sahiptir. Lazer sistemi ile bir dalga etkileşmesi sonucu soğurulan foton atomları (iyonları, molekülleri) alt enerji seviyesinden üst enerji seviyelerine çıkarır [2].

Kendiliğinden ışıma, üst enerji seviyesinde bulunan elektronun herhangi bir dış etken etkisinden kalmadan kendiliğinden foton yayarak alt enerji seviyesine geçmesidir. Bu ışımada yayılan fotonun yönü rastgeledir (Şekil 1.1).

Uyarılmış yayılma (ışıma), uyarıcı bir dış kaynaktan gelen hv enerjisi olan bir fotonun üst enerji seviyesindeki elektronu uyararak elektronun alt enerji seviyesine geçmesine neden olur. Bu geçiş sonucunda iki foton yayılır (Şekil 1.1).

Uyarılmış soğurma, dış bir kaynaktan gelen hv enerjili bir foton alt enerji seviyesindeki elektron tarafından soğurularak üst enerji seviyesine geçer. Uyarılmış soğurmada herhangi bir foton yayılımı gerçekleşmez (Şekil 1.1).

Lazer ışını elde edilebilmesi için nüfus tersinimi gereklidir. Nüfus tersinimi elde edilebilmesinin tek yolu da dış bir kaynak ile sürekli uyarma gerekmektedir.



Şekil 1.1. Kendiliğinden ışıma, uyarılmış ışıma ve uyarılmış soğurma [3]

Isıl denge durumunda alt ve üst enerji seviyeleri yoğunlukları arasındaki ilişki Boltzman dağılımı ile belirlenir:

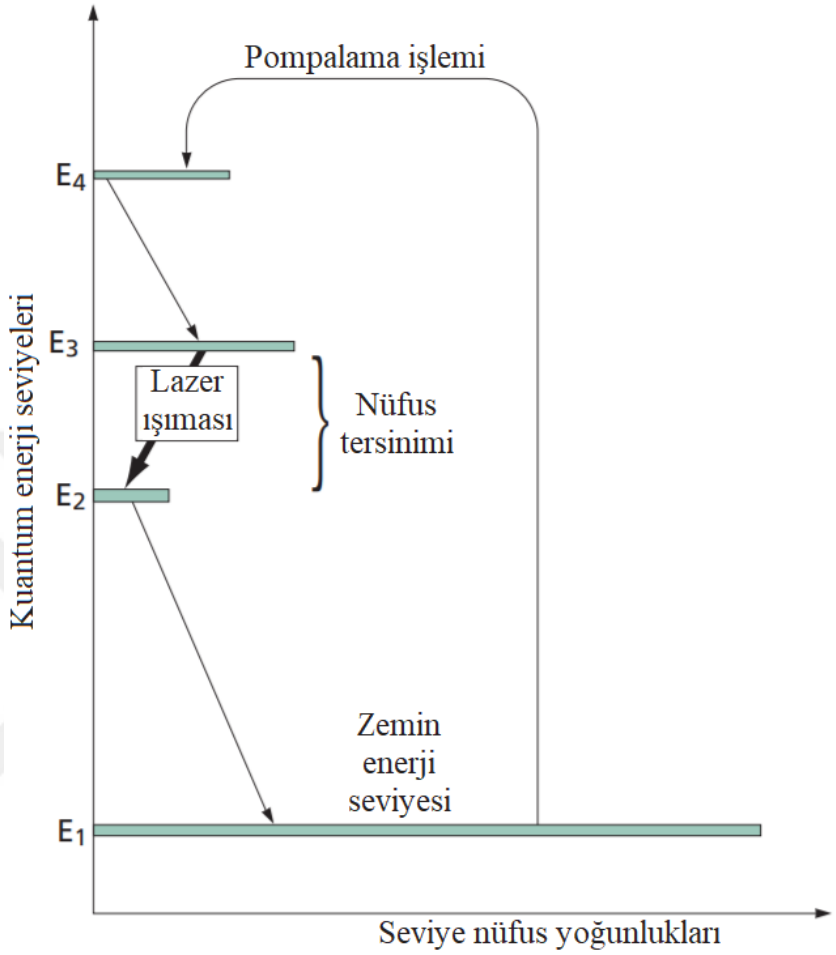
$$\frac{N_2}{N_1} = exp\left(-\frac{E_2-E_1}{kT}\right) \tag{1.3}$$

Burada N_1 ve N_2 sırasıyla atomun alt E_1 ve E_2 enerji seviyesindeki atomların sayıları, T denge sıcaklığı ve k Boltzman sabitidir. $E_2 - E_1$'in yerine hv'yi koyarsak

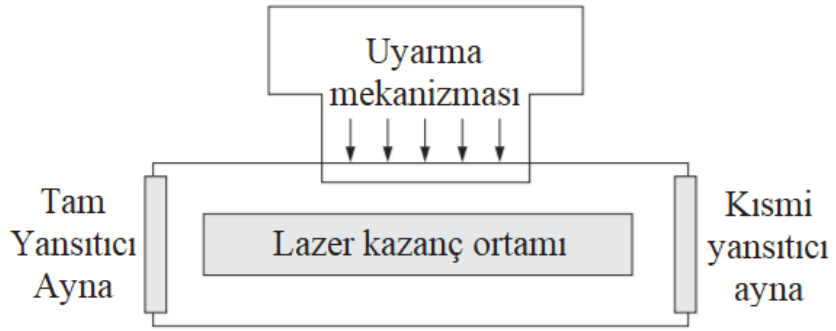
$$\Delta N \equiv N_1 - N_2 = \left(1 - e^{-hv/kT}\right)N_1 \tag{1.4}$$

Boltzmann dağılımına göre termal dengede, düşük enerji seviyesinde (E_1) yüksek enerji seviyesine (E_2) göre her zaman daha fazla atom vardır. Bu nedenle, $N_1 - N_2$ yoğunluk farkı daima pozitiftir, bu da soğurum katsayısının pozitif olduğu ve gelen radyasyonun soğurulduğu anlamına gelir. Tek bir atomun bir fotonu soğurma olasılığı ile uyarılmış bir atomun emisyon yoluyla bir foton yayma olasılığı aynı olacağından, gerçek atomların toplanması, net bir yayıcı değil, net bir soğurucu olacaktır ve

yükseltme (amplifikasyon) mümkün olmayacaktır. Bu sebeple bir lazer yapmak için nüfus tersinimi yapılması gerekmektedir [2].



Şekil 1.2. Dört seviyeli lazer pompalama sistemi [3]



Şekil 1.3. Temel lazer şematik diyagramı [3]

Üst enerji seviyesindeki atom sayısının alt enerji seviyesinden daha fazla olması durumuna nüfus tersinimi denir. Nüfus tersinimi anlamak için enerji seviyelerini incelemek gerekmektedir. Atomik enerji seviyeleri yukarıda anlatıldığından daha

karmaşıktır. Pek çok enerji seviyesi vardır ve her birinin bozunum için kendi zaman sabitleri vardır. Lazer genellikle dört seviyeli sistemdir. Şekil 1.2'de gösterilen dört seviyeli enerji diyagramı gerçek bir lazeri temsil etmektedir. Zemin enerji seviyesindeki elektron yüksek enerjili radyasyonun soğurulması sonucu üst enerji seviyesi E_4'e pompalanır (uyarılır). Elektron daha sonra E_3 enerji seviyesine, oradan E_2 enerji seviyesine ve son olarak zemin enerji seviyesi olan E_1'e bozunur. E_2 seviyesinden E_1 seviyesine bozunma için geçen sürenin, E_3 seviyesinden E_2 seviyesine bozunma süresinden çok daha uzun olduğunu varsayalım. Dengede ve sürekli bir pompalama süreci ile atomların büyük bir popülasyonunda E_3 ve E_2 enerji seviyeleri arasında nüfus tersinimi meydana gelir ve popülasyona giren foton koherent (uyumlu) bir şekilde yükseltilecektir [3].

Nüfus tersinimi ile bir sinyalin uyarılmış ışıma vasıtasıyla yükseltilmesine rağmen toplam tek geçiş kazancı oldukça küçüktür. Ayrıca, popülasyondaki uyarılmış atomların çoğu kendiliğinden ışıma yapar. Kendiliğinden ışıma toplam çıkışa katkıda bulunmayacağı için lazer çıkış sinyali oluşmaz (Şekil 1.3). Bu sistemi bir lazere dönüştürmek için popülasyon içindeki atomların çoğunun koherent çıkışa katkıda bulunacağı pozitif bir geri besleme mekanizmasına ihtiyaç vardır. Rezonatör olarak adlandırılan bu pozitif geri besleme mekanizması, kesmen ve tam yansıtıcı olan lazer kazanç ortamının iki ucunda bulunur. Rezonatör, eksen dışındaki fotonları sistemden yansıtan ve eksendeki fotonları yükselterek uyarılmış popülasyona geri yansıtır [3].

Lazerin keşfinden günümüze kadar binlerce farklı çeşitte lazer üretilmiştir. Ancak sadece birkaç çeşit lazer pratik uygulamalarda geniş çapta kullanım alanı kazanmıştır. Lazerler genellikle dört ana kategoriye ayrılır: Gaz lazerler, yarı iletken diyot lazerler, optik olarak pompalanan katıl-hal lazerler ve kimyasal lazerler olmak ayrılır. Ayrıca, X-ışını lazerler, gaz-dinamik lazerler, yanma lazerler ve askeri amaçla geliştirilen lazerler de diğer lazerler olarak adlandırılmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan fiber lazer katı-hal lazer grubuna aittir. Lazer kazanç ortamları aşağıdaki gibidir;

- Gaz lazerlerde aktif ortam gaz karışımlarıdır, elektrik deşarj ile uyarım sağlanır.
- Yarı-iletken lazerlerde p-n bağlantı malzemesidir, diyot lazer olarak bilinir.
- Katı hal lazerlerinde aktif ortam iyon katkılı kristal veya camsı malzemelerdir.
- Sıvı lazerlerde; sıvı çözücülerdeki organik boyalardır.

Katı-hal lazeri terimi genellikle aktif tür iyonların saydam bir ana malzemeye (kristal ya da cam formunda) katkı olarak eklenmesi ile üretilen lazer kazanç ortamına sahip lazerler için kullanılır. Periyodik tablonun geçiş elementleri serilerinden birine ait olan nadir toprak elementi ya da geçiş metal iyonları, genellikle aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Kristal formundaki katılar düzenli aralıklarla yerleştirilmiş birim hücrelerde düzenlenmiş malzeme dizilerinden oluşur. Örneğin, titanyum safir lazer kristalinde ($Ti:Al_2O_3$) kristali oluşturan alüminyum oksit (Al_2O_3) ana malzemesi düzenli olarak tekrar eden bir birim hücresi iki alüminyum atomundan ve üç oksijen atomundan oluşmaktadır. Katkı iyonları, Ti_2O_3 formunda her 5-10 birim hücre aralıklarla Al_2O_3 birim hücresinin yerini almaktadır. Kristalin ana malzemesi genellikle yüksek termal iletkenliğe sahiptir ancak, 10 mm çapında ve 0,1 m uzunluğunda küçük ebatlarla sınırlıdır [2].

Cam ana malzemeler, rasgele yönlendirilmiştir ve bu nedenle genellikle, katkı iyon türlerinin lazer geçişinde kısmi homojen olmayan genişleme üreten küçük düzensiz yapısal birimler içerir. Camlar iyi optik özelliklere sahipken termal özellikleri oldukça kötüdür ve bu nedenle hızlı bir şekilde ısı veremez. Cam lazer kristal lazerin tersine çok daha büyük boyutlarda üretilebilir. Bazı cam lazer kazanç ortamlarının çapı bir metre kadardır [2].

Katkı iyonlarının, pompalama ışığını efektif bir şekilde soğuracak uygun soğurum bandına sahip olması kadar üst lazer seviyelerinde uzun yaşam ömrüne sahip olacak uygun ışıma (radyatif) özellikleri olmalıdır. Birkaç mikrosaniye ile birkaç milisaniye arasında değişen üst lazer seviyesinin yaşam ömründe pompalama süreci boyunca büyük miktarda popülasyonun birikeceği arzu edilir. Bu özellikler genellikle, üst seviye lazerler için atomik iyonların iç kabuğundaki d ve f elektron orbitalleri/yörüngeler kullanılarak geçiş metallerinden ya da nadir toprak iyonlarından elde edilir. Bu orbitaller, takviye iyonlarının dış s ve p elektronları tarafından çevreleyen kristal veya cam yapıdan etkin bir şekilde korunur ve bunun sonucunda, katı içindeki iyonlar kristal yapının komşu atomları ve iyonları ile titreşimsel etkileşim (bozunma dahil) gerçekleştirdiği için katı içindeki daha yaygın süreçten ziyade izole edilmiş iyonlarınkine benzer ışıma özellikleri sunar [2].

Tarihte keşfedilen ilk lazer, ruby (yakut) kristalinden yapılmış bit katı-hal lazeridir. Ruby lazeri üç seviyeli bir lazerdir ve bu nedenle, dört seviyeli lazerlere göre çok yüksek pompalama eşiğine ihtiyaç duyarlar. Ruby lazerine ek olarak Neodymium YAG lazer, Cam lazer, Neodymium:YLF lazer, Neodymium:Yttrium Vavadate ($Nd:YVO_4$) lazer, Yttrium:YAG lazer, Alexandrite lazer, Titanyum Safir lazer, Krom LiSAF, LiCAF lazerler ve fiber lazerler en yaygın bilinen diğer lazer türleridir [2].

Gaz lazerler prensipte oldukça basittir. Gaz, sızdırmaz bir tüp içine doldurulur, etrafına aynalar yerleştirilir ve elektrik deşarj ile uyarılır. Helium neon (He-Ne), helium cadium (He-Cd), soygaz iyon (argon, kripton), karbon dioksit, nitrojen ve excimer lazerler en bilindik gaz lazer türleridir.

Helium neon lazer, ikinci olarak keşfedilen lazerdir. He-Ne lazerler yüksek gerilimde (kV) ve düşük akım uyarma deşarjında çalışır. He-Ne lazerin en bilindik lazer ışın dalgaboyu 633 nm (kırmızı ışık) olsa da 543 nm (yeşil ışık), 594 nm (sarı), 612 nm (turuncu) ve 1523 nm (yakın infrared) gibi lazer ışını çıkış değerlerinde sahiptir. Lazer çıkış gücü, lazer tüpünün boyutuna ve dalgaboyuna bağlı olarak birkaç yüz mikro Watt (μW) ile mili Watt (mW) arasında değişmektedir [3].

Diyot lazeri, ışık üretmek için p-n bağlantılarının özeliklerini kullanan yarı iletken bir cihazdır. İndüklenen akım cihazdan geçerken, sırasıyla n-katkılı ve p-katkılı malzeme katmanlarında bulunan elektronlar ve delikler aktif katmana enjekte edilir. Elektronlar ve delikler birleşip yok olduğunda, enerji bir foton formunda serbest bırakılır. Bir lazer diyotta üretilmiş fotonlar uyarılmış ışıma için kullanılır, uyarılmış elektronlarla etkileşime girerek özdeş frekans, faz, polarizasyon ve hareket yönüne sahip daha fazla foton serbest bırakmak için kullanılır [7].

Organik boya lazerleri sıvı bir lazer kazanç ortamından oluştukları için sıvı lazerler olarak da isimlendirilir. Boyalar, ayarlanabilir lazer çıkışı ve kısa atımlı çıkışına olanak sağlayan oldukça geniş emisyon ve kazanç spektrumlarına sahiptir. Lazer kazanç ortamı, bir çözücü içinde çözünen son derece soğuran ve yayan organik boyalardan oluşur. Tipik boya yoğunluğu, metre küp başına 10^{24} ile 10^{25} boya molekülü olan 10^{-4} ile 10^{-3} molar çözeltidir. Bir boya lazeri 30-40 nm dalga boyu aralığında çalışabilir. 320 nm ile 1200 nm dalgaboyunda ayarlanabilir lazer çıkışı veren 200'den fazla boya

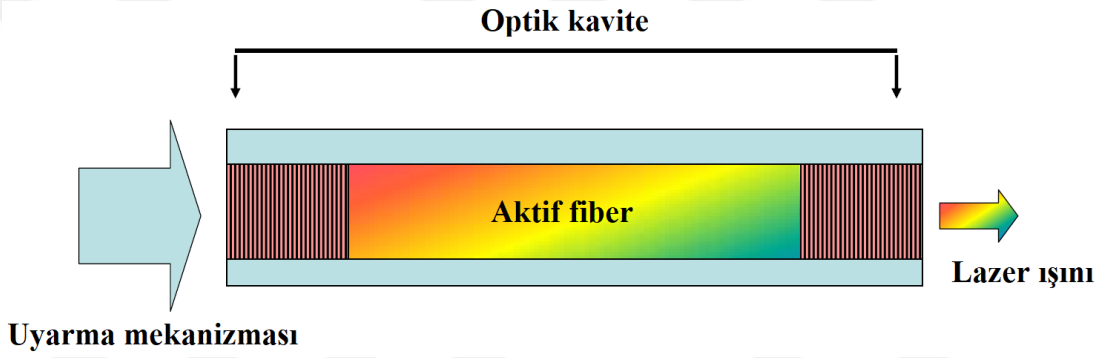
lazer türü vardır. Atımlı, sürekli ve mod-kilitli olmak üzere üç ana tip boya lazeri vardır [2].

Bu tez çalışmasında kullanılan lazer türü olduğu için fiber lazer daha ayrıntılı olarak incelenecektir.

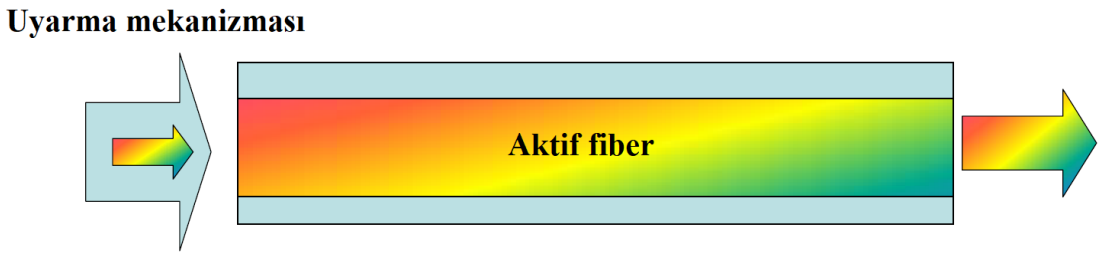
İlk fiber lazer Nd-katkılı bir cam fiberin içinde çalıştırıldı ve fiberin bir flaş lambasının etrafına sarılması ile enlemesine pompalandı. Sonraki dönemde, yarı iletken diyot lazerlerle pompalamayı uygulanabilir bir teknik haline getiren sondan pompalama başarıyla gerçekleştirildi [2].

Bir fiber lazer, katkılı bir optik fiber kullanılarak gerçekleştirilen aktif kazanç ortamına sahip bir lazer olarak görülebildiğinden, lazerin verimi ve kazancı bu tarz ortamlar (özellikle katkı olarak kullanılan malzeme) tarafından belirlenir. Bir optik fiberin çekirdeği genellikle, periyodik tabloda 57-71 atom numarasında bulunan bir veya iki nadir toprak elementi ile katkılanarak aktif hale getirilir. Üç kez iyonize edilmiş iyonlar haline gelmek için kristaller ve camlar gibi yoğunlaştırılmış malzemelere bağlanırken üç elektron kullanır. Ultraviyole'den (UV) yakın infrared'e (NIR) soğurum ve emisyon bantları sundukları için, nadir toprak elementleri ile katkılanan malzemeler optik sinyallerin özelliklerini dönüştürmede çok aktif olurlar. Çoğu optik fiber, camsı durumunda rasgele kalacak şekilde eritilen ve soğutulan kristal kuvarstan (SiO_2) yapılır. Bileşen olan Silikon ve Oksijenin bu düzensiz modeli, silika haline gelmek için kristalin (kuvars) rastgele bozulmuş birim hücrelerini üretir. Yakın geçmişte özgün özellikleri olan önemli fiber malzemeleri keşfedildi. Katkı maddesi olarak kullanılan nadir toprak elementleri fiber malzemesinin spektrum özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğinden, bu geniş çeşitlilik arasından zirkonyum florür özel öneme sahiptir. Değişen spektrum özellikleri arasından soğurum ve emisyon bantları genişler ve uyarılmış seviye yaşam süresi silikaya kıyasla çok daha uzundur. Ek olarak, çalışma bölgeleri silika geçirgenlik bandını kapsar ve daha da aşar. Daha geniş soğurum bantları, genellikle yarı-iletken diyot lazerler tarafından sağlanan, dalgaboyu stabil olmayan kullanımı hatta çok hatlı (multi-line) dağıtım pompalarının kullanımına bile olanak sunar. Ayrıca telekomünikasyon sistemlerinin kanalları gibi zayıf sinyalleri yükselten fiber optik yükselteçler bu özelliği sayesinde kapasitelerini artırmaktadır. Lazer, rezonans kavitesine sahip bir yükselteç olduğu için uygun

rezonatörü tasarlayarak birkaç lazer çizgisi oluşturmak için bu geniş emisyon spektrumundan yararlanmak mümkündür veya hatta, yayılacak istenen dalga boyunu seçmek için boşluk içine bir dalga boyu seçme cihazı yerleştirmek mümkündür. Daha uzun ömürler, bazı fiber lazerlerde ve fiber yükselteçlerde verimlilik sağlar ve ayrıca zaten uyarılmış iyonların, onları daha güçlü bir seviyeye yeniden uyaran başka bir fotonu soğurma olasılığını artırır, eğer ömür de uzunsa, üçüncü bir foton soğurulabilir ve bu böyle devam eder. Bu yeniden uyarıma, uyarılmış seviye soğurması adı verilir ve iki veya daha fazla foton, daha kısa dalga boylarına sahip sinyalleri üretebilen veya yükselten daha yüksek bir enerji seviyesini uyarmak için soğurulduğunda, yukarı dönüşümün meydana geldiği söylenir [5].



Şekil 1.4. Fiber lazeri oluşturan elemanlar [6]



Şekil 1.5. Fiber yükselteci oluşturan elemanlar [6]

1.2. Lazer Malzeme Etkileşimleri

Lazer, yüksek hızlı tarama sistemleri ve yüksek frekanslı lazerlerin varlığı nedeniyle kısa işlem süreleri ile birlikte lazer parametrelerinin rahatlıkla kontrol ederek mikro yapılar oluşturmada mükemmel kontrol olanağı sunar [8]. Atımlı ruby lazeri ile yapılan ilk uygulamadan beri lazer ışığının malzeme ile eşsiz etkileşiminin, diğer araçlar ile uygulanması kolay olmayan, malzemenin özelliklerinde kalıcı değişikliklere yol açabileceği anlaşılmıştır. Lazer ışını temas ettiği noktada

malzemenin bölgesel kimyasal yapısı, kristal yapısı ve morfolojisinde değişikliğe neden olmaktadır. Burada ana konu büyük miktarda enerjiyi yüzeye yakın sınırlı bir bölgeye ve çok kısa sürede kesin bir kontrol olanağı ile biriktirme imkanıdır. Bu bölgesel yüzey özelliklerinin kontrolüne imkân verir. Ancak belki de en önemlisi birikmiş lazer enerjisi, lazer madde etkileşim zamanı ve diğer lazer parametrelerin etkisi atomik boyuttan mikro ölçeğe kadar malzeme özelliklerinde kalıcı değişikliklere neden olabilir [9].

Lazer ışını bir malzeme yüzeyine temas ettiğinde, gerçek kırılma indisindeki süreksizlik nedeniyle ara yüzeyden bir kısmı geri yansır ve kalan ışın malzeme içerisine iletilir. Yüzeyden yansıyan gücün kesiti/oranı R, n_1 atmosferinin ve n_2 malzemesinin kırılma indisine θ_i bağlı olduğu kadar ışının geliş açısına ve polarizasyonuna bağlıdır. Işığın s-polarize ve p-polarize bileşenleri için yansıma katsayıları Fresnel denklemleri ile açıklanabilir [10]:

$$R_S = \left[\frac{E_r}{E_i}\right]^2 = \left[\frac{n_1\, cos(\theta_i) - n_2\, cos(\theta_t)}{n_1\, cos(\theta_i) + n_2\, cos(\theta_t)}\right]^2 \quad (1.5)$$

$$R_p = \left[\frac{E_r}{E_i}\right]^2 = \left[\frac{n_1\, cos(\theta_t) - n_2\, cos(\theta_i)}{n_1\, cos(\theta_t) + n_2\, cos(\theta_i)}\right]^2 \quad (1.6)$$

Geçiş (transmisyon) katsayıları da T_s=1-R_s ve T_p=1-R_p denklemleri ile verilmektedir. Düz bir yüzeyde normal olarak düşen ışık olması durumunda, yukarıdaki denklemler daha bilinen biçime indirgenir:

$$R = R_S = R_P = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \quad (1.7)$$

Işın malzemenin içine girdikten sonra soğurum, malzemenin soğurum katsayı α ile belirlenen oranda derinlikle birlikte ışığın yoğunluğunun azalmasına neden olur. Genelde α, sıcaklık ve dalgaboyunun bir fonksiyonudur ancak, sabit α için Beer-Lambert yasasına göre ışığın yoğunluğu I, z derinliği ile birlikte katlanarak azalacaktır [9].

$$I(z) = I_0 e^{-az} \quad (1.8)$$

Burada I_0, yansıma kayıpları giderildikten sonra yüzeyin hemen altındaki ışın yoğunluğudur. Yoğunluğun değişim derecesi büyüklüğü hacimsel enerjinin birikme oranını ($\alpha I_0 e^{-az}$)verir. 1/α oranı, optik nüfuz ya da soğurma derinliği olarak

tanımlanır. Bu, iletilen ışığın yoğunluğunun arayüzdeki başlangıç değerinin 1/e'ye düştüğü derinliktir [9].

Fototermal işlem için malzeme reaksiyonu, yüksek sıcaklıkların bir sonucu olarak açıklanabilir. Bu nedenle, bir malzeme içindeki ısı akışını modelleyebilmek önemlidir. Bir malzeme içindeki sıcaklık alanının zamansal ve uzamsal evrimi, ısı denklemi tarafından yönetilir. Isı denklemi, enerjinin korunumu ve yerel ısı akışının sıcaklık değişim derecesinin negatifiyle orantılı olduğunu belirten Fourier'nin ısı iletim yasasından türetilmiştir. Lazer ışını ile sabitlenen bir koordinat sisteminde ısı denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$p(T)c_P(T)\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \nabla[\kappa(T)\nabla T(x,t)] + p(T)c_P(T)v_s\nabla T(x,t) = Q(x,t) \quad (1.9)$$

Burada p kütle yoğunluğu, c_p sabit basınçtaki özgül ısı, κ ısıl iletkenlik ve v_s lazerin hızıdır. Malzeme işlemenin izotropik olduğu varsayılırsa, malzemenin termal yayılımı D:

$$D = \frac{\kappa}{p.c_p} \quad (1.10)$$

denklemi ile verilir. Malzemenin z ekseninde sonlu kalınlıkta ve x, y ekseninde sonsuz levha olduğu varsayılırsa, sıcaklıktaki değişim ∇T tek boyutlu bir sorun olarak görülebilir (∇T(z,t)). Bu duruma göre ısı denklemi;

$$\frac{\kappa}{D}\frac{\partial\theta}{\partial t} - \kappa\nabla^2\theta = Q \quad (1.11)$$

olarak düzenlenir. Q, izotropik malzemeler için Kirchhoff dönüşümü olarak adlandırılır:

$$QT = \int_{T(\infty)}^{T} \frac{\kappa(T')}{\kappa(T(\infty))} dT' \quad (1.12)$$

Isı denkleminin çözümü için iki sınır koşulu bilinmelidir. İlk olarak, sıcaklık ortam/işlenen malzeme arayüzeyinde sürekliliktir, ikincisi ise, ısı akısının korunumudur. Sonuçta integral dönüşümleri ve Green fonksiyonu kullanılarak analitik bir çözüm elde edilir. Gauss uzaysal yoğunluk dağılımı ile birim zamandaki tek dikdörtgen atım için yüzeydeki sıcaklık,

$$T = T_0 + \frac{2AI_0}{\sqrt{\pi k}}(Dt)^{1/2} \quad (1.13)$$

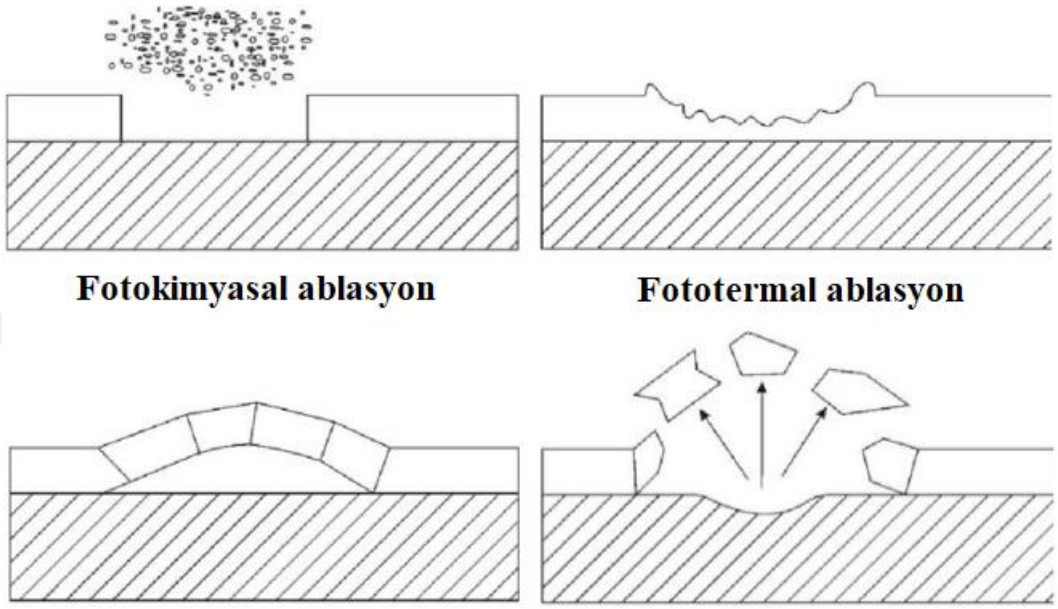
ile verilir. Burada T_0 oda sıcaklığı, A malzeme yüzeyinin soğurganlığı, I_0 gelen ışının yoğunluğu, k termal iletkenlik, D ısı yayınımı ve t etkileşim süresidir [11].

Malzeme reaksiyonun ayrıntıları, belirli malzeme sistemine ve lazer işleme koşullarına bağlıdır. Lazerle indüklenen uyarma hızları/oranları termalizasyon süresine göre yavaşsa, işlem fototermal olarak adlandırılır ve soğurulan lazer enerjisinin doğrudan ısıya dönüştüğü düşünülebilir. Bu durumda malzeme tepkisi, bölgesel malzeme ısıtma ve soğutma hızlarının, ulaşılan maksimum sıcaklık ve sıcaklık değişimlerinin bir fonksiyonu olacaktır, bunların tümü, verilen ışıma koşulları için çözümden ısı denklemine kadar belirlenebilir. Çünkü malzeme ısıtma hızları çok yüksek olabileceği için, ns atımlı lazerler için 10^9 K/s'ye kadar ve hatta femtosaniye lazerler için daha yüksek, malzemede önemli değişimler meydana gelebilir [9].

Erime eşiğinin altındaki akılarda lazer ısıtma, katı malzeme içinde çeşitli sıcaklığa bağlı işlemleri etkinleştirebilir. Üretilen yüksek sıcaklıklar, safsızlık katkılamasını, kristal yapının yeniden düzenlenmesini ve gözenekli malzemelerin sinterlenmesini neden olabilir. Kimyasal tepkimeler için enerji bariyerleri de aşılarak tepkime kinetikleri oda sıcaklığı oranlarının çok ötesine çıkarılabilir. Yüksek sıcaklıklara hızlı geçiş kristal fazların oluşmasına neden olabilir. Bölgesel lazer ısıtma ile elde edilen büyük sıcaklık değişim hızları, malzemenin hızlı bir şekilde kendi kendine soğutmasına ve oldukça dengesiz yapıların oluşmasına yol açabilir [9].

Erime eşiğinin üzerindeki lazer akıları, yüzeyde geçici erimiş malzeme havuzlarının oluşmasına neden olabilir. Erimiş malzeme, katı fazdakinden çok daha yüksek atomik hareketliliği ve çözünürlüğü destekleyerek hızlı malzeme homojenizasyonuna yol açar. Birkaç m/s'ye kadar katılaşma ön hızları ile yüksek kendi kendini soğutma hızları, ısının daha soğuk çevreleyen ana malzemeye hızla yayılmasıyla sonuçlanır [12]. Bu tarz hızlı soğuma yarı kararlı malzeme fazları oluşturabilir. Daha yavaş yeniden katılaşma hızları, orijinal malzemeden daha büyük tanelerin yeniden kristalleşmesine izin verebilir. Erime sıcaklığının çok üzerindeki sıcaklıklarda hidrodinamik hareket, malzemeyi yeniden şekillendirebilir ve yeniden dağıtabilir. Erimiş havuzlardaki 10^2-10^4 K/mm düzeyindeki radyal sıcaklık değişim hızları

malzeme sirkülasyonuna neden olabilir [12]. Çoğu malzeme için sıvının yüzey gerilimi artan sıcaklıkla azalır ve sıvı daha sıcak bölgelerden daha soğuk bölgelere çekilir (Marangoni etkisi) [13]. Konvektif (ısı iletimi) ve termokapiller kuvvetler, katılaşma sırasında donmuş olan önemli deformasyonlara neden olabilir.



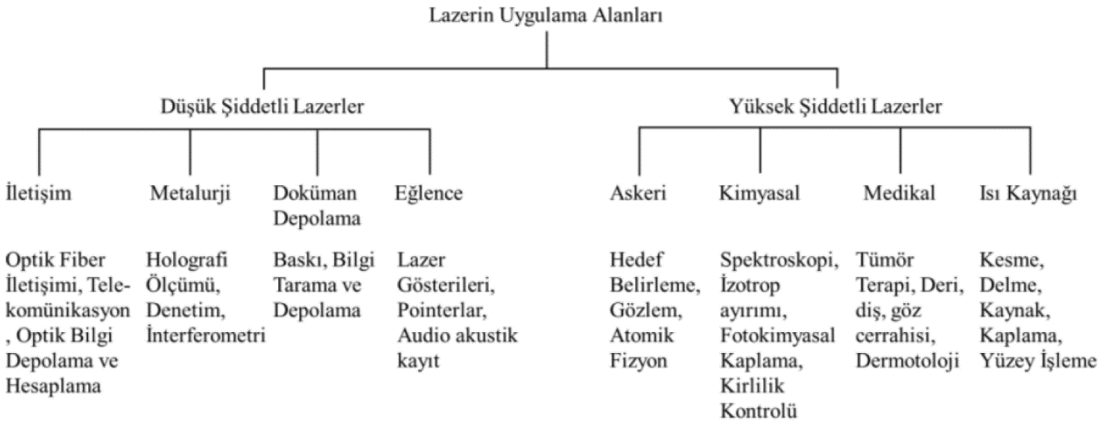
Şekil 1.6. Fotokimyasal (soğuk) ve fototermal (sıcak) ablasyon süreçleri [19]

Lazer ablasyon (aşındırma), lazer enerjisinin malzeme tarafından direkt olarak soğurulması ile yüzeyden/yüzey altından malzeme çıkarılmasıdır. Ablasyon başlangıcı, soğurum mekanizmasına, belirli malzeme özelliklerine, mikro yapıya, morfolojiye, kusurların varlığına ve dalgaboyu ve atımların süresi gibi lazer parametrelerine bağlı olacak bir eşik akısının üzerinde meydana gelir. Metaller için eşik değer 1 ile 10 J/cm^2 arasında, inorganik izolatörler için 0.5 ile 2 J/cm^2 arasında ve organik malzemeler için 0.1 ile 1 J/cm^2 arasındadır [14]. Çoklu atımlarda birlikte kusurların birikmesi nedeniyle ablasyon eşikleri düşebilir. Ablasyon eşiğinin üzerinde, atım başına çıkarılan malzemenin kalınlığı veya hacmi tipik olarak Beer-Lambert denklemi (1.8)'ne göre akıcılıkla logaritmik bir artış gösterir. Lazer ablasyonu sırasında, malzemeye ve dalga boyu, akıcılık ve atım uzunluğu gibi lazer işleme parametrelerine bağlı olarak çeşitli malzeme kaldırma/uzaklaştırma mekanizmaları aktif olabilir [15]. Düşük lazer akılarında ablasyon için fototermal işleyiş malzeme süblimleşmesini ve buharlaşmasını içerir [16]. Daha yüksek akıcılıkta, buhar kabarcıklarının heterojen çekirdeklenmesi normal kaynamaya yol açar. Malzemenin

ısınması, malzemenin termodinamik kritik sıcaklığına yaklaşması için yeterince hızlıysa, hızlı homojen çekirdeklenme ve buhar kabarcıklarının genişlemesi, katı ve sıvı malzeme parçalarını taşıyan patlayıcı kaynamaya (faz patlaması) yol açar [17]. Uyarma süresi, malzemedeki termalizasyon süresinden kısaysa, termal olmayan, fotokimyasal ablasyon işleyişi gerçekleşir. Örneğin, ultra hızlı lazer atımlarıyla, doğrudan iyonizasyon ve yoğun elektron deliği plazmalarının oluşumu, termal olmayan faz dönüşümlerine, doğrudan bağ kırılmasına ve elektron itme (Coulomb patlaması) yoluyla kafesin patlayarak parçalanmasına yol açabilir [18].

1.3. Lazer ile Yapılan Uygulamalar

Bir önceki bölümde lazer ışınına maruz kalması nedeniyle malzemede meydana gelen temel malzeme tepkilerini açıkladık. Bu tepkimeler genellikle malzemenin yüzey kimyasında, bileşiğinde, kristal yapısında ve morfolojisinde kalıcı değişimler ile sonuçlanır. Uygun lazer parametreleri seçilerek malzemenin son özelliklerinin kesin kontrolü sağlanabilir. Bu işleme prosedürleri, istenen uygulama için en iyi malzeme işlevselliğini sağlayacak şekilde tasarlanmasını ve optimize edilmesine olanak sağlar. Bu bölümde lazer işlemenin bazı uygulamalarına kısaca değineceğiz. Lazer, gelişen teknoloji ile birlikte telekomünikasyon, tıp, otomotiv ve havacılık/uzay gibi pek çok sanayide geleneksel yöntemlerin yerini almıştır.



Şekil 1.7. Lazerin uygulama alanları [19]

Lazer yüzey işleme ile malzemelerin yüzeyinde nano/mikro boyutta üç boyutlu yapılar oluşturularak malzemenin mekanik, optik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir. Bu şekilde yapılan uygulamalarda hem malzemenin daha işlevsel olması hem de daha uzun ömürlü olması hedeflenmektedir.

Yüzey işlemede lazerlerin uygulamalarından biri, daha az aşınma için metal parçaların seçici ısıl işlemiydi [20]. Geleneksel olarak, metallerin ısıl işlemi, kristal faz dönüşümü elde etmek için kritik bir sıcaklığın üzerinde bir fırında, alevde, indüksiyonla veya elektrik arkında ısıtmayı ve sonrasında oda sıcaklığına hızlı bir şekilde soğutmak ve dengeli olmayan bir fazda dondurmak için bir gaz veya sıvı içinde söndürmeyi içerir. Bu tür ısıl işlemler, daha az aşınma, daha az sürtünme ve daha uzun parça ömrü için yük taşıyan yüzeyleri sertleştirmek veya tavlamak için yaygın olarak kullanılır [20]. Ancak, çoğu durumda, şekil bozukluğu veya çatlamaya eğilimli olabileceğinden, tüm parçanın işlenmesi istenmez. Lazeri kullanarak ve çok az termal nüfuz ile yüzeyin ısısı hızlıca arttırılır. Ardından, daha soğuk kütleye kendi kendine söndürür, bu da ince bir yüzey malzemesi tabakası ile sınırlı olan modifikasyonu mümkün kılar.

Lazer yüzey işleme ile yapılan bir diğer işlemde yüzey sertleştirme (tavlama) işlemidir. Burada bir erime meydana getirmeden atomik hareketlilik artırılarak kristal yapı yeniden düzenlenir. Lazer yüzey tavlama, istenmeyen kümelenmeyi dağıtmak ve ekleme (impant) işlemi sırasında yaratılan kafes hasarını onarmak için silikon plakalarda iyon implante edilmiş katkı maddelerinin dağılımını etkinleştirmek için yaygın olarak kullanılır [22].

Üçüncü bir lazer yüzey işleme yöntemi olarak yeni bir malzemeyi mevcut ana yapıya katmak için yüzey eritme tekniğidir. Bu teknik, geleneksel termal püskürtme ve kaynak tekniklerine göre daha tutarlı kalınlık, daha iyi yüzey kalitesi, daha küçük HAZ'lar (Heat Affected Zone), daha az çatlama ve daha az parça bozulması ile kaplama yapma olanağı sağlar. Daha yüksek lazer gücü ile, yeni malzemenin erimiş yüzeye tamamen karıştırılması, homojen alaşımlı bir katman oluşturabilir. Hızlı yeniden katılaştırma, minimum ayrışmayı sağlar ve birçok malzemenin karşılıklı çözünürlüklerine bakılmaksızın alaşım oluşmasını sağlar [23]. Malzemelerin sertliklerini ve korozyon direncini artırmak veya parça yüzeyinin sürtünme aşınma özelliklerini azaltmak için alaşım haline getirilebilir.

Diğer bir lazer yüzey işleme tekniği, yoğun lazer aksından faydalanılarak yüzey altındaki tabakayı etkilemeden yüzeydeki kirliliklerin yüzey temizlemesidir. Lazerle temizleme, su jeti, aşındırıcı malzeme püskürtme veya kimyasal bazlı temizleme yöntemlerine göre uygun maliyetli bir alternatif haline gelmiştir. Endüstriyel

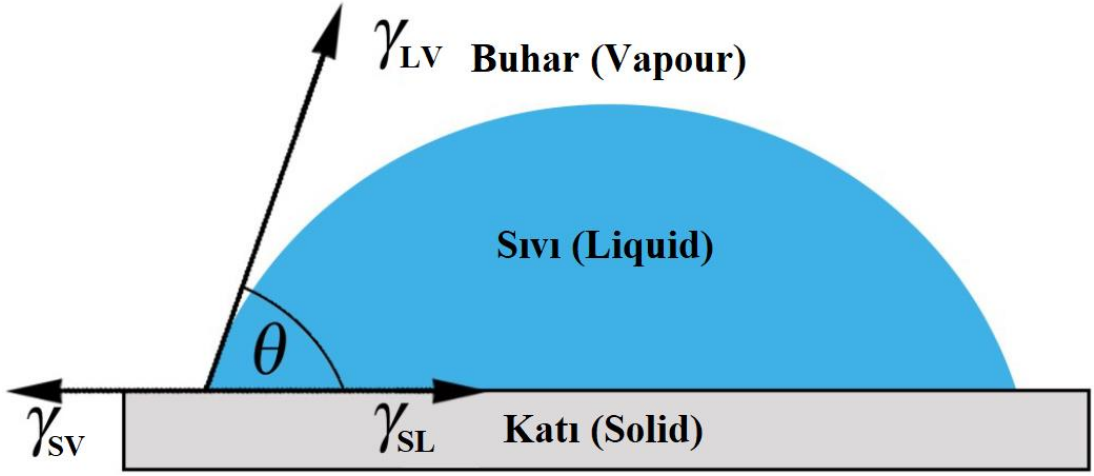
uygulamalar arasında oksit ve kaplama çıkarma, alet temizleme, gres ve boyanın çıkarılması ve ayrıca kaynak, yapıştırma ve boyama için yapışmayı teşvik eden ön işlemler bulunur. Lazer temizleme, silikon levhalar ve fotolitografik maskeler gibi hassas alt tabakalardan çok küçük parçacıkları verimli bir şekilde çıkarmak için de kullanılabilir [14].

Son olarak, en önemli ve teknolojik olarak ilgili lazer yüzey işleme uygulamalarından biri de malzemenin yüzey dokusunun ve pürüzlülüğünün değiştirilmesidir. Bu işlem literatürde yüzey desenleme (texture) olarak anılmaktadır. Lazer ile yüzey desenleme, tarihsel olarak malzeme yüzey sürtünme/aşınma özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır. Örneğin, manyetik disk sürücülerinin, statik sürtünme problemlerinin üstesinden gelmek ve sürtünmeyi azaltmak için yüzey desenleme gereklidir [24]. Ayrıca, mikroskobik çukurların lazer yüzey dokusu, mikro hidrodinamik yataklar, yağlayıcılar için mikro rezervuarlar veya aşınma artıkları için mikro tuzaklar olarak görev yapacağı için malzeme tribolojisi iyileştirebilir [25]. Diğer bir durumda da birbiriyle temas eden iki yüzeyin yapışmasını geliştirmek için de lazer desenleme işlemi kullanılabilir [26]. Yüzey desenleme etmede en yeni gelişmeler ise kendi kendini temizleme, su tutmama ve buz tutmama gibi uygulamalar için süper-hidrofobik ($\theta>150°$) yüzeylerin oluşturulmasını içerir [27]. Bu yüzeyler, özellikle de doğal yüzey yapısının olağanüstü su itici özelliğe sahip olmasından dolayı lotus yaprağından esinlenmiştir [28]. Bu doğal dokuların etkinliği, nano-dan mikro ölçeğe kadar değişen yüzey yapılarının çok ölçekli doğasından kaynaklanmaktadır [29]. Lazer desenleme, bu çok ölçekli yapıları ve süper-hidrofobik özelliklerini, işleme parametrelerinin seçilmesi yoluyla büyük bir kontrol derecesinde taklit edebilir [30]. Lazer akısını değiştirerek yüzey ıslanabilirlik değişimi oluşturulabilir [31].

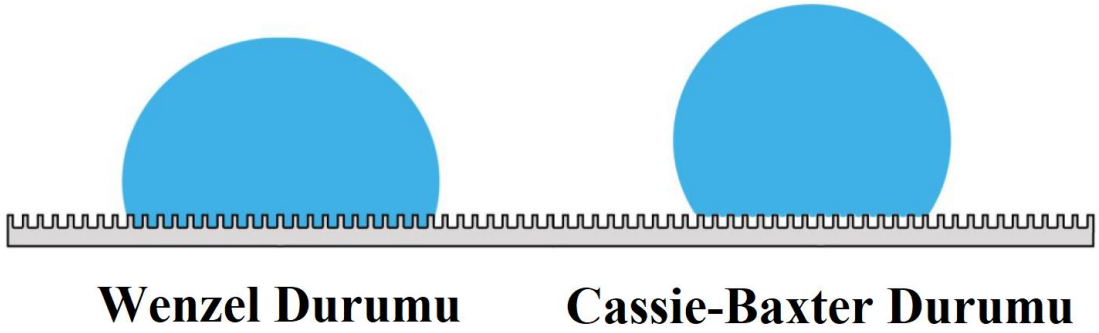
1.4. Islanabilirlik

Islanabilirlik (wettability), bir sıvının bir katı yüzey ile temas kurabilme becerisidir. Herhangi bir katı yüzeyin serbest yüzey enerjisini ölçmek için katı yüzeyin bir sıvı damlası ile yaptığı temas açısına bakılır. Bir katı yüzeyin ıslanabilirliği Young, Wenzel ve Cassie-Baxter denklemleri ile açıklanabilir. Young denklemi (1.14) düz yüzeylerin temas açısını ölçmek için kullanılırken Wenzel (1.15) ve Cassie-Baxter denklemleri (1.16) pürüzlü yüzeyler için kullanılmaktadır [32]. Wenzel duruma göre, hidrofilik

olan malzemelerde, malzemenin yüzey pürüzlülüğünün artması hidrofilikliğe/süper-hidrofilikliğe neden olur. Ancak, Cassie-Baxter durumunda ise malzemenin yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla birlikte pürüzlü bölgelerde sıkışan hava, hava yastığı görevi gördüğü için su damlası ile malzeme arasındaki temas alanı azalır [33] ve bu durum hidrofobikliğe/süper-hidrofobikliğe neden olur. Böylece, malzemenin yüzeyindeki su ve diğer kirlilikler yüzeye tutunamaz. Su damlası, birkaç derecelik eğim açılarında bile malzeme yüzeyindeki kirlilikleri de toplayarak kolaylıkla yüzeyden kayarak uzaklaşır. Literatürde bahsedildiği gibi pürüzlülüğün artmasıyla birlikte su damlası ve malzeme arasındaki temas alanı azalacak ve dolayısıyla, su damlası hem daha düşük sıcaklıklarda hem de daha uzun sürelerde donabilecektir [34]. Bu sayede, bulanma karşıtı (anti/de-icing) sistemleri için daha az enerji tüketimi sağlanabilir.



Şekil 1.8. Young teorisinin şematik gösterimi [32]



Şekil 1.9. Wenzel ve Cassie-Baxter teorisinin şematik gösterimi [32]

$$cos\,\theta = \frac{\gamma_{SV}-\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.14)$$

Burada θ; katı ile sıvının yaptığı temas açısını, γ_{SV}; katı-hava arasındaki, γ_{SL}; katı-sıvı arasındaki ve γ_{LV}; sıvı-hava arasındaki arayüzey gerilimini temsil eder.

$$\cos\theta_w = \mathrm{r}\cos\theta_f \quad (1.15)$$

Burada, r pürüzlülük faktörüdür ve her zaman pürüzlü bir yüzey için 1'den büyüktür. θ_w; pürüzlü yüzeyin temas açısı ve θ_f; düz yüzeyin (Young) temas açısını ifade eder.

$$cos\,\theta_{CB} = f(1 + cos\,\theta) - 1 \quad (1.16)$$

Burada, θ_{CB}; görünen (Cassie-Baxter) temas açısı, f; sıvı ile temas halinde olan katı yüzeyin fraksiyonu ve θ, Young'ın temas açısına karşılık gelir.

1.5. Hidrofobik/Süper-Hidrofobik Kavramı

Temas açısını etkileyen en önemli parametre malzemenin yüzey enerjisidir. Malzemenin yüzey enerjisi yüksek ise su damlası yayılarak yüzeye tutunur. Ancak, malzemenin yüzey enerjisi düşük ise su damlası yüzeye yayılmaz ve küre şeklini korur. Bir sıvının bir katı yüzey ile yaptığı temas açısının 90°'den küçük olması hidrofilik, 90°'den büyük olması o katının hidrofobik bir yüzey özelliği sergilediğini bildirir [34]. Su damlası temas açısının 150°'den büyük olması durumunda ise katı yüzeyin süper-hidrofobik özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Süper-hidrofobik yüzeyler sahip oldukları su tutmama, kendi kendini temizleme, korozyon ve buz tutmama gibi üstün özellikleri nedeniyle giderek artan bir ilgi ile karşı karşıyadır. Süper-hidrofobik yüzeylere en iyi örnek olarak doğada lotus bitkisi gösterilmektedir. Lotus bitki yüzeyindeki su damlası yüzeyde yayılmadan küre şeklini korumaya devam eder. Bu duruma bitkinin yüzey hiyerarşik (mikro ve nano ölçekli) yapısı ve düşük yüzey enerjisinin neden olduğu düşünülmektedir. Lotus bitkisinin yüzey topografyasının yüksek çözünürlükte incelenmesi sonucu yüzeydeki hiyerarşik mikro- ve nano- boyutlardaki yapıların var olması su damlasının yüzey ile daha az temas etmesine neden olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, lotus bitkisi düşük yüzey enerjisine sahip olduğu için su damlası yüzeyde yayılmaz ve küre şeklini korur. Bu durumda, su damlasının 150 ° büyük temas açısına sahip olması ve 10° den daha düşük

açılarda yüzeyden kayarak uzaklaşması literatürde lotus etkisi olarak tanımlanmaktadır [35].

1.6. Yüzey Özelliklerinin Değiştirilmesi ve Yüzey İşleme Teknikleri

Yüzey işleme ile malzemelerin yüzeyinde nano- ve mikro- ölçekte üç boyutlu yapılar oluşturularak malzemenin ıslanabilirlik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir. Bu doğrultuda malzeme yüzeyine hidrofilik ya da hidrofobik özellik kazandırılabilmektedir. Hidrofilik/süper-hidrofilik malzemelerde su/sıvı yüzeye yayılarak çok daha iyi tutunma sağlar ve yapışma özelliğinin artmasına katkı sunar. Hidrofobik/Süper-hidrofobik durumda ise su damlası malzemenin yüzeyinde küre şeklini koruyarak yüzeye yayılmaz ve malzemeye düşük eğim açıları verildiğinde su/sıvı yüzeyden kayarak uzaklaşır. Bunun sonucunda, malzemelerin yüzeylerinde suyun tutunması engellenir ve böylece, malzemenin; korozyon, buzlanma, su tutmama ve kendi kendini temizleme gibi çeşitli özellikleri geliştirilir ve malzeme daha dayanıklı ve daha uzun bir kullanım ömrüne sahip olması sağlanacaktır. Lazer yüzey işleme sahip olduğu yüksek kararlılık, güvenilirlik, yüksek hassasiyet ve çevre dostu (çevre ve insan sağlığı üzerinde herhangi olumsuz bir yan etkiye sahip olmaması) olması nedeniyle son yıllarda giderek artan bir çalışma konusu olmuştur. Ayrıca, lazer tarama hızı, çıkış gücü, iki dik tarama arasındaki mesafe gibi lazer parametreleri değiştirilerek istenilen boyutlarda ve şekillerde farklı desenler üretilmesine imkân vermesi de lazer yüzey işlemeyi cazip kılan diğer bir önemli etkendir.

Yüzey işleme teknikleri, kullanılan yönteme ve cihaza göre farklılık göstermektedir. Bu teknikler bazı avantajlara ve dezavantajlara sahiptir ve bunlara bağlı olarak kullanılmaktadır. Yüzey işleme teknikleri;

1.6.1. Mekanik aşındırma

Zımpara kâğıdı ve kumlama işlemleri ile metal alaşımlarının yüzeyleri pürüzlü hale getirilir. Metalin zımpara ile aşındırılması ile oluşan pürüzlü yüzey rastgele bir oluşumdur ve yüzeyde oluşturulan pürüzlü yapıların kontrol edilme olanağı yoktur. İşi yapan kişinin el becerisine ve tecrübesine bağlı olduğu için de günümüz teknolojisinde artık tercih edilmemektedir [36].

1.6.2. Kimyasal ile aşındırma (Etching)

Bu yöntemde metal alaşımı bir kimyasal sıvının içine daldırılır ve belirli bir süre sıvının içinde bekletildikten sonra alaşımın yüzeyinde aşınmalar gerçekleşir. Bunun sonucunda pürüzlü bir yüzey elde edilir. Bu yöntemde mekanik aşındırma gibi olumsuz özelliklere sahiptir. Kimyasal aşındırma ile metal alaşımın yüzeyinde elde edilen yapıların boyutları kontrol edilememektedir. Ayrıca, kullanılan kimyasallar hem insan sağlığı hem de doğa için zararlı etkilere sahiptir. Bu olumsuz yönleri nedeniyle geniş alanda uygulamaları kabul görmemektedir [34].

1.6.3. Kimyasallar ile yüzey kaplama

Bir metal alaşımının yüzeyine çeşitli kimyasallar enjekte edilerek alaşımın yüzey serbest enerjisi düşürülür ve böylece, su damlası malzeme yüzeyine yayılmadan küre şeklini korur. Süper-hidrofobik yüzey elde etmek amacıyla bilinen en yaygın işlem silanlama olarak adlandırılmaktadır. Polar uzun zincirli molekülleri olan silan bileşikleri malzemenin yüzeyine tutunarak süper-hidrofobik olmasına katkı sağlamaktadır. Ancak, kullanılan kimyasallar dış ortam şartlarına karşı hassastır. Kaplamaların zaman içinde aşınması sonucu işlem görmüş malzeme yüzeyi mevcut özelliklerini kaybetmektedir [37]. Ayrıca, aşınan kaplamalar kimyasal bir ürün oldukları için hem çevreye hem de doğaya zarar vermektedir.

1.6.3.1. Elektrokimyasal kaplama

Temelde bir metal alaşımın yüzeyinin elektrik akımı vasıtasıyla nano/mikro boyutlarda farklı bir metal ile kaplanması işlemidir. Kaplama yapılacak metalin yüzeyi elektroliz tankına daldırılır. Kabın içine daldırılan metal alaşımı katot olarak kullanılır. Kaplama yapılacak metal parçacıkları ise anot olarak seçilir. Bu tekniğin en büyük dezavantajı da oluşturulmak istenilen nano/mikro boyuttaki pürüzlü yüzeydeki yapıların boyutlarının kontrol edilememesidir [38].

1.6.3.2. Alaşımsızlaştırma (De-alloying)

Alaşımsızlaştırma işleminde bir metal alaşımı kimyasal bir sıvı içine daldırılır. Sonrasında alaşımdaki bir element çözelti içinde erir. Bu erime sonucunda metal alaşımının yüzeyinde süngere benzer pürüzlü bir yapı oluşur. Ancak, oluşan bu yapı

kontrol edilebilir olmaması ve sadece belirli elementlerin bu işlemde kullanılabilmesi alaşımsızlaştırma işleminin en büyük dezavantajlarıdır [39].

1.6.3.3. Kaygan sıvı aşılanmış gözenekli yüzeyler (SLIPS)

SLIPS, kaygan bir sıvının pürüzlü bir yüzeye enjekte edilmesi işlemidir. Böylece, yüzey kaygan olacak ve su, kirlilik vb. yabancı maddeler yüzeye tutunamayacaktır. Ayrıca, kullanılan sıvının donma sıcaklığı suyun donma sıcaklığından çok düşük olduğu için SLIPS işlemi uygulanmış yüzeyde suyun donmadan yüzeyden uzaklaşması sağlanabilmektedir. Ancak, bu yöntemin en büyük handikabı ise kullanılan kayganlaştırıcı sıvının yüzeye tutunamamasıdır. Yapılan deneylerde belirli bir süre sonunda pürüzlü yüzeydeki kayganlaştırıcı sıvının yüzeyden giderek azaldığı saptanmıştır. Bu nedenle, mevcut şartlarda sanayide uygulanabilir değildir [40,41].

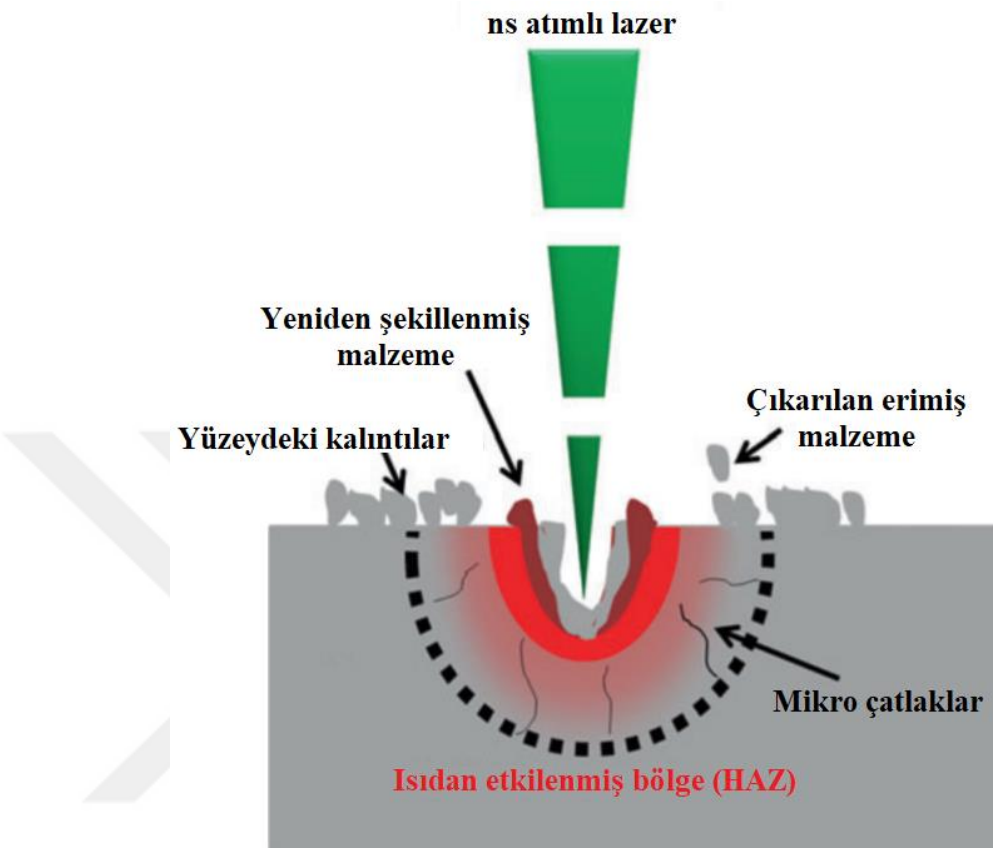
1.6.4. Plazma aşındırma (etching)

Plazma maddenin katı, sıvı ya da gaz olmadığı için maddenin dördüncü hali olarak kabul edilir. Plasma etching (aşındırma) işlemi etkileyen ana faktörler elektron kaynağı, basınç, gaz türleri ve vakumdur. Plazma etching genellikle vakum altında düşük basınçta ve kapalı bir ortamda gerçekleştirilir. Kabin içinde yardımcı ya da iletici bir gaz (argon ya da oksijen) eklenir. Bu gaz vasıtasıyla yüzey aşındırması yapılmak istenen numunenin yüzeyine elektron dizisi gönderilir ve numune yüzeyinde plazma oluşturulur. Oluşan plazma malzemenin yüzeyini aşındırarak pürüzlü bir yapı elde edilmesini sağlar. Plazma aşındırma, vakum ve düşük basınç altında çok küçük gerçekleştiği için geniş çapta uygulamalar için ideal bir yöntem değildir. Ayrıca, küçük ebatlarda yapılar oluşturulmak istenildiğinde plazma aşındırma yeterli değildir [42].

1.6.5. Lazer yüzey işleme

Lazer yüzey aşındırma işlemi gelişen teknoloji ile birlikte birçok alanda uygulama imkanına kavuşmuştur. Lazeri diğer bütün tekniklerden ayıran bir avantajı da hem kontrol edilebilir olması hem de nano boyutta yapılar oluşturulmasına imkân sağlamasıdır. Lazer ışını ile malzeme etkileşimi, lazer parametrelerine (dalgaboyu, yoğunluk, geliş açısı, polarizasyon ve lazer işlem süresi) ve işlemde kullanılan malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Lazer ışını dalgaboyu yüzey

işlemede birincil parametre olarak görülmektedir. Çünkü, her malzemenin kendine özgü bir ışığı soğurma karakteristiği vardır [43].



Şekil 1.10. Sıcak ablasyon oluşumu [46]

Lazer yüzey işleme soğuk ablasyon (aşındırma) ve sıcak ablasyon olmak üzere iki farklı şekilde ve genellikle atımlı lazer ile yapılmaktadır ancak, lazer ışın yoğunluğu yeteri kadar yüksek ise sürekli lazerler ile ablasyon yapılabilir [44]. Soğuk ablasyonda malzeme yüzeyine çarpan lazer ışını yüzeyde ısı oluşturmadan direkt olarak yüzeydeki malzemenin buharlaşmasına neden olur ve aşınma sonucu yüzeyde gözenekli yapılar oluşur. Soğuk ablasyon femto (10^{-15}) saniye ve piko (10^{-12}) saniye lazerler ile gerçekleştirilir. Sıcak ablasyon ise nanosaniye (ns) atımlı lazerler ile gerçekleştirilir. Lazer atım süresi, malzemedeki termalizasyon süresinden kısaysa, termal olmayan, fotokimyasal ablasyon işleyişi gerçekleşir. Bu nedenle, pikosaniye ve femtosaniye atımlı lazerlerde malzemede ısı iletimi olmadan işlem sonlanır. Sıcak ablasyonda malzeme yüzeyine çarpan lazer ışını anlık ve bölgesel olarak sıcaklığın 10000-30000 K derecelere kadar artmasına neden olur. Nanosaniye bir atımlı lazer ile lazer ablasyon temelde fototermal bir olaydır. Malzeme yüzeyine çarpan lazer ışını malzemenin

elektronlarını uyarır ve titreştirir. Bunun sonucunda malzeme ısınır, erir ve lazer atımının çarpmasından sonraki ilk 10-100 ps içinde buharlaşır. Buharlaşma ve çıkarma (desorption) yoluyla püskürtülen malzeme çoğunlukla atomik boyuttaki buhardır [45]. Eriyen malzeme genleşir ve sonrasında soğuyarak katılaşır. Katılaşma sonucunda yüzeyde çeşitli şekiller (tepe, sütun, yumru vb.) oluşturur.

1.7. Metal Alaşımların Lazerle Yüzeylerinin İşlenmesi

Alüminyum alaşımı sahip olduğu üstün özellikleri (düşük özgül ağırlık, yorulma dayanımı, korozyon direnci, ısıl işlemlere elverişli olmak, ısı ve elektrik iletkenliği) nedeniyle havacılık alanında oldukça geniş oranda kullanılmaktadır. AA2024-T3 serisi alüminyum alaşımı uçak üzerinde genel olarak, gövde/basınçlı kabin kaplamaları, alt kanat kapakları, alt kanat kirişleri ve gövde/basınçlı kabin kirişleri gibi yerlerde kullanılır [47]. Bunun yanı sıra muadili olan diğer metallere göre daha ucuz olması ve uygun sanayi altyapısı da alüminyum alaşımlarını cazip kılan diğer bir önemli etkendir.

Metal/alüminyum alaşımlarda süper-hidrofobik yüzeyler elde etmek için yüzey özelliklerinin değiştirilmesinde geleneksel olarak birçok yöntem (mekanik ve kimyasal aşındırma, yüzey kaplama vb.) kullanılmaktadır [48]. Ancak, bu yüzey işlemlerinin tekrarlanabilir olmaması, uygulama zorlukları, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahip olması artık bu işlemlere ilginin azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, yapılan yüzey işlemlerin birebir aynı kronolojide gerçekleştirilmesine rağmen işlem sonucunda elde edilen yüzey yapıları birbirinden tamamen farklı olabilmektedir. Sanayi uygulamalarında, yapılan bir işlemin tekrarlanabilir ve güvenilir olması en çok istenen özellik olmasından dolayı artık günümüzde geleneksel yüzey işlemlerine olan ilgi giderek azalmıştır.

Geleneksel yüzey işleme tekniklerinin olumsuz etkilerini gidermek ya da en aza indirmek için farklı yüzey işleme teknikleri üstünde araştırmalar devam etmektedir. Bu tekniklerden biri olarak lazer ile malzemelerin yüzeyinde üç boyutlu nano ve mikro hiyerarşik yapılar oluşturmak için ön plana çıkmaktadır. Lazer yüzey işleme, malzeme yüzeylerinin modifikasyonunda lazer ışının yoğun termal enerjisini kullanır. Lazer ışınının geldiği bölgesindeki alanın çok hızlı ısınması ve çok hızlı katılaşması nedeniyle, malzemenin ana yapısındaki termal bozulma ve ayrışmanın gerçekleşme

olasılığı azdır. Ayrıca, lazerin yüksek enerji yoğunluğu neredeyse tüm metallerin erimesine yol açar. Yüksek yoğunluklu lazer ışını malzemenin çok eriyik olmasına ve eriyen malzemenin iyi bağlanma (birleşme) mukavemeti göstermesine ve oldukça küçük ısıdan etkilenmiş bölge (HAZ) bölgesinin oluşmasına katkı sağlar. Ayrıca, yüksek tekrarlanabilirlik ve kontrol edilebilirlik, lazerin endüstriyel standartlar için uygun bir teknik olmasını sağlar [49]. Lazer, hem kimyasalların zararlı etkilerini ortadan kaldırır hem de lazer parametrelerini (lazer gücü, tarama hızı, iki dik tarama arasındaki mesafe vb.) değiştirerek istenilen boyutlarda ve şekillerde, tekrarlanabilir olarak yüzeyi kontrollü değiştirme olanağı sunmaktadır. Diğer tekniklere göre sahip olduğu bu benzersiz avantajları, lazer malzeme etkileşiminin parametrelere göre değişen yapısının etkilerinin incelenmesi gerekliliği ve gelecekte havacılık alanında geniş uygulama alanı bulacağı düşünüldüğü için lazer yüzey işleme ile hidrofobik yüzey elde edilmesi bu tez çalışmasının da ana konusudur.

Bu tez çalışmasında lazer gücünün artması ve tarama hızının azalmasıyla birlikte artan lazer akısının ya da lazer gücünün azalması ve tarama hızının artmasıyla birlikte azalan lazer akısının ıslanabilirlik değişimleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla lazer gücü ve tarama hızı parametreleri değiştirilmiştir. Ayrıca, malzemenin yüzey deseninin de (patern) ıslanabilirlik üzerindeki etkisi incelemek için hem kafes hem de paralel yüzey şekli desenler yapılmıştır. Aynı lazer parametrelerine göre ablasyon edilmiş numuneler farklı depolama koşullarında (ortam havasında ve kapalı bir plastik torbada) tutularak saklama koşulunun ıslanabilirlik üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Ayrıca, lazer ablasyondan sonra numuneleri depolama süresini azaltmak için numuneler lazer ablasyondan sonra fırında tavlanmıştır.

1.8. Süper-hidrofobik Yüzey Çalışmaları ve Islanabilirlik Değişimleri

Pek çok araştırma, alüminyum gibi metal alaşımlarının yüzeyinin lazer yüzey işleme (ablasyon) sonrasında hidrofilik hatta süper-hidrofilik (su damlası temas açısının 10°'den küçük olması) olduğunu ortaya koymuştur [50, 51]. Bu durumu incelemek için malzemelerin yüzey morfolojisi ve yüzey kimyasal durumları incelenmiştir. Yüzeyde oluşturulan nano ve mikro boyuttaki yapıların ve yüzey pürüzlülük değerlerinin zaman içinde değişmediği ifade edilmiştir. Bu durumda ıslanabilirlik değişimine etki eden parametrenin zaman içinde değişen yüzey kimyası olduğu

düşünülmektedir. Çünkü, lazer yüzey eritme sonrasında malzemenin yüzeyinde CH_2 ve CH_3 gibi apolar organik bileşiklerin kaybolması ve -OH gibi hidroksil bileşiklerinin yüzeye tutunması süper-hidrofilikliğe neden olmaktadır. Buna karşın, lazer ile işlem görmüş alüminyum numuneler organik bileşikler açısından zengin ortam havasında depolandığında numunelerin ıslanabilirlik durumu zaman içinde süper-hidrofilikten süper-hidrofobikliğe geçiş yapar [33]. Çünkü ortam havasındaki bazı apolar organik hidrokarbon bileşikleri (C-C(H)) ve karboksilatlar (O-C = O) alüminyum alaşımlarının yüzeyi tarafından emilir [33, 50, 52]. Ancak, lazer yüzey işlemeden sonra işlem görmüş numuneler havası alınmış, CO_2, O_2 ve N_2 gibi ortamlarda depolandığında ise su damlası temas açısında herhangi bir değişim gözlenmemiş ve numuneler süper-hidrofilik olarak kalmıştır.

Lazer parametreleri ve depolama koşullarının metal alaşımları üzerindeki etkisi pek çok araştırmada incelenmiştir. Yang ve diğerleri (2018), lazer parametrelerini sabit tutarak 10 W çıkış gücü ve 1064 nm dalgaboyunda ns bir Ytterbium fiber lazer ile Al1060 alaşımının yüzeyinde hiyerarşik yapıların oluşturulduğunu ve lazer yüzey işleminden sonra 30 gün boyunca ortam havasına maruz bırakılan numunelerin lotus etkisi gösterdiğini bildirdi [33]. Long ve diğerleri (2015a), CO_2, O_2, N_2, organik bileşikler bakımında zengin bir atmosfer ve ortam havası gibi farklı depolama koşullarının lazerle yüzey ablasyona uğramış alüminyum numunelerin (%99,9 saflık) ıslanabilirlik değişimi üzerindeki etkileri araştırmış ve çalışmanın sonucunda, CO_2, O_2 ve N_2 ortamlarında depolanan numunelerin süper-hidrofilik ve ortam havasında ve organik bileşikler bakımından zengin bir ortamda depolanan numunelerin bulunduğu ortamdaki organik bileşikleri emmesi nedeniyle süper-hidrofobik olduğunu bildirdi [50]. Cardoso ve diğerleri (2017), 50 W çıkış gücüne sahip Yb katkılı fiber bir ns (15 ns) lazer kullanarak lazer gücü, tarama mesafesi ve tarama hızı gibi değişen lazer parametrelerinin Al2024'ün ıslanabilirlik geçişine etkisini araştırmıştır. Çalışmanın sonucunda, birikmiş (accumulated) lazer akısının mikro sütunlar olarak adlandırılan yapıların şeklinin ve boyutlarının üzerinde doğrudan bir etkisinin olduğunu bildirdi ve ayrıca, mikro sütunları oluşturan lazer erime sonucu yüzeyden püsküren malzemenin hacminin hidrofobik özelliklerin ortaya çıkmasıyla ters orantılı olduğunu bildirdi [52]. Bu durumda, birikmiş lazer akısının artması numunelerin hidrofobik olması için gereken depolama süresinin artmasına yol açmaktadır. Depolama koşulunun etkisini

incelemek için numuneler hem organik bileşikler açısından zengin olan ortam havasında hem de plastik bir torba içinde depolanmıştır. Böylece, yapılacak yüzey kimyasal ölçümlerinde depolama koşulunun ıslanabilirlik üzerindeki etkisi de araştırılmış olacaktır.

1.9. Lazer ile İşlenen Yüzeylerin Morfolojik ve Kimyasal Analizleri

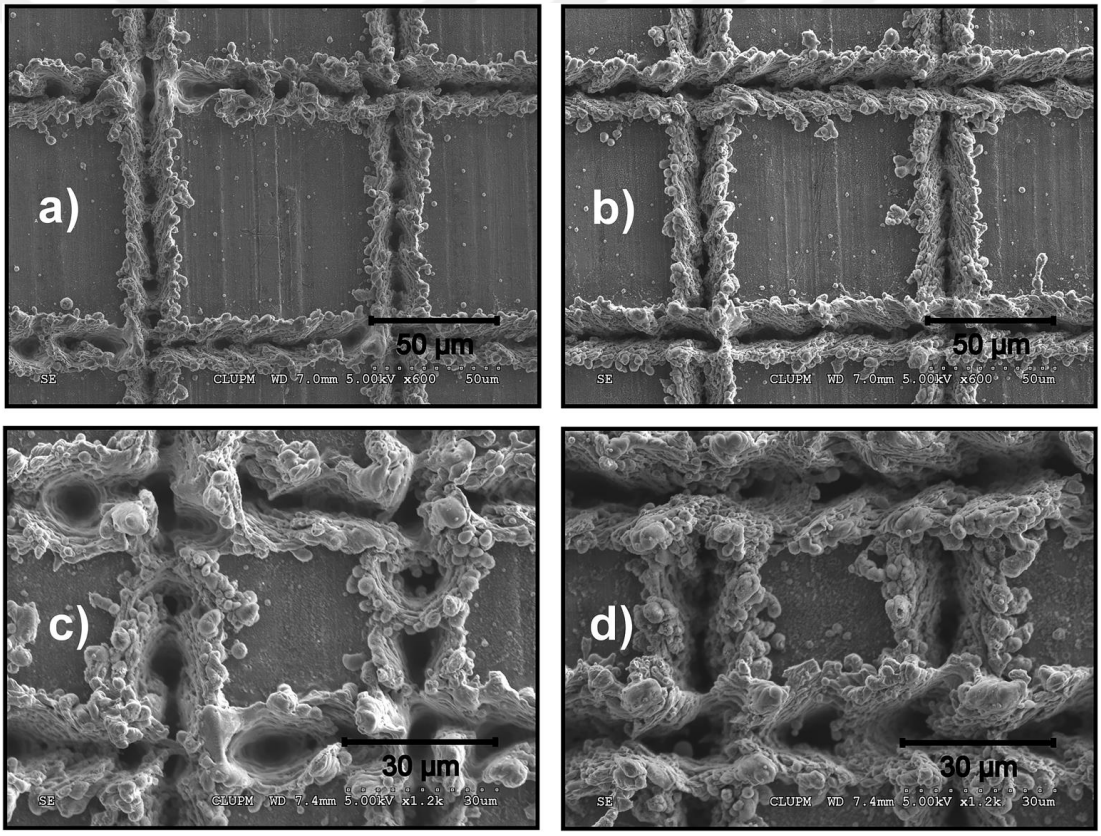
Lazer yüzey işleme sonrasında metal alaşımlarının ıslanabilirlik durumlarını analiz etmek için malzemelerin yüzey morfolojisi ve yüzey kimyası incelenmektedir. Yüzey morfolojisi ve kimyasından elde edilen veriler, işlem görmüş malzemelerin lazer ablasyondan sonra malzemelerin neden hidrofilik/süper-hidrofilik olduğunu ve zaman için su temas açısının artmasına ve su kayma açısının azalmasına hangi değişkenlerin neden olduğunu belirlemeye yardımcı olabilmektedir. Günümüzde lazer ablasyondan sonra metal alaşımlarının ıslanabilirlik değişimlerini açıklamak için yapılmış çalışmalar olsa da bu konu hala netliğe kavuşmadığı için çalışmalar devam etmektedir.

Lazer yüzey ablasyondan sonra malzemelerin yüzeyinde oluşturulan yapıların ıslanabilirlik değişimi üzerindeki etkilerini incelemek için yüzey morfolojik analizleri yapılmaktadır. Lazer ablasyondan sonra malzemenin artan veya azalan yüzey pürüzlülüğünün ve oluşturulan yüzey şekillerinin yapısının ıslanabilirlik değişimlerini nasıl etkilediği incelenmektedir.

Cardoso ve diğerleri (2017), Yb-katkılı ns bir fiber lazer kullanarak Al2024 alüminyum alaşımının yüzeyinde hiyerarşik yüzey yapıları oluşturmuştur. Çalışmada artan lazer akısı ile birlikte yüzeyde oluşturulan yapıların şekillerinin hiyerarşik olmaktan uzaklaştığı ve kaotik yapıya doğru kaydığını belirtmişlerdir. Yapılan temas açısı ölçümlerin lazer akısının artmasıyla birlikte numunelerin temas açısının artması için gereken sürenin de arttığı bildirilmiştir.

Kietze ve diğerleri (2009) 800 nm dalga boyunda femtosaniye bir Ti:safir lazer kullanarak paslanmaz çelik alaşımlarının yüzeylerini pürüzlendirmiştir. Yapılan ölçümlere göre işlem görmemiş düz yüzeylerin su temas açısı 60° ile 85° derece arasındadır. Ancak nano ve mikro boyutta pürüzlüğün artması ile birlikte numunelerin temas açıları artarak süper-hidrofobik olmuşlardır [53]. Süperhidrofobik yüzey üzerindeki ince mikrometre boyutlarındaki yapılar katı sıvı arasındaki temas alanını

azaltarak yapışmanın azalmasına neden olur. Ancak, her süper-hidrofobik yüzey lotus etkisi göstermez. Daha açık bir şekilde, su temas açısının 150°'den büyük olmasına rağmen malzeme ters çevrildiğinde bile su damlası yüzeye tutunmaya devam edebilir. Literatürde bu durum, rose petal (kırmızı gül yaprağı) etki olarak adlandırılır. Lotus etki gösteren yüzeylerde su damlası birkaç derecelik eğim açılarında rahatlıkla yüzeyden kayarak uzaklaşırken petal etki gösteren yüzeylerde bu durum gerçekleşmez ve su damlası yüzeye yapışır. Lotus yaprağı ve gül yaprağı arasındaki farklı ıslanma davranışı yüzey mikro yapısındaki farklı tasarım ile açıklanmıştır. Gül yaprağının mikro yapıları lotus yaprağından daha geniş olduğu için sıvı, gül yaprağı geniş ölçekli oyuklarına nüfuz eder, ancak lotus yaprağının küçük oyuklarına giremez [54].

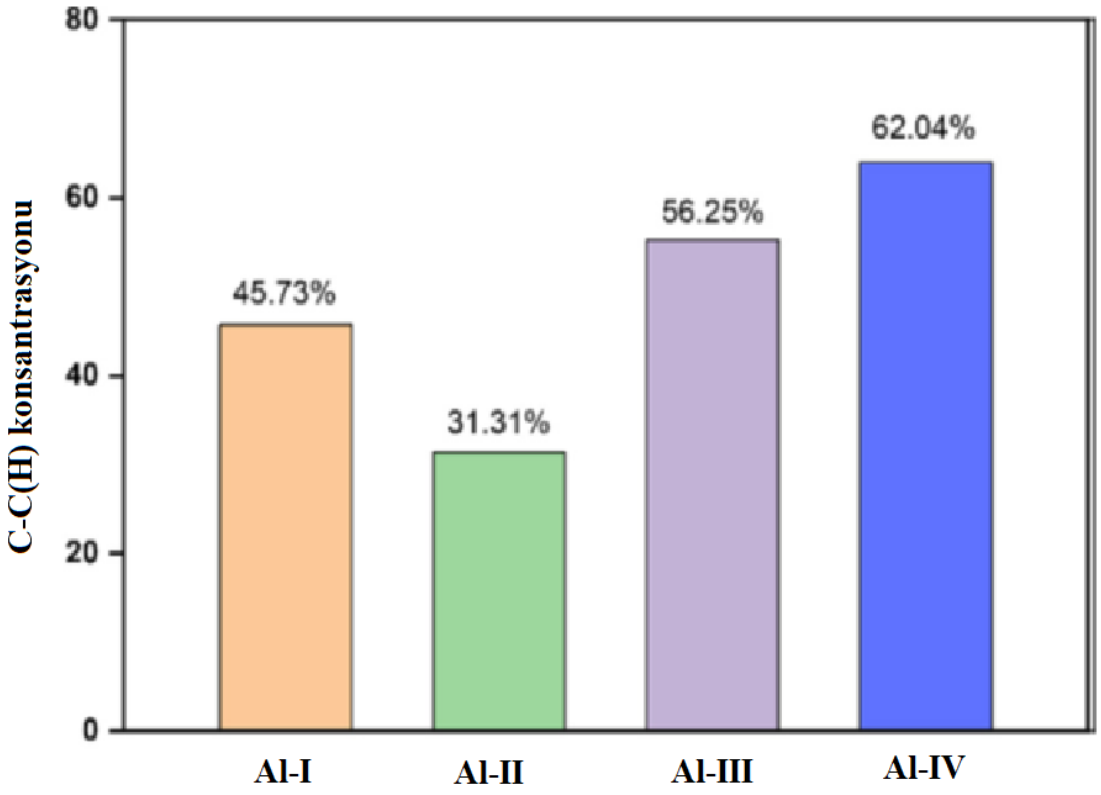


Şekil 1.11. Artan lazer akısının malzemenin yüzeyinde oluşturulan şekiller üzerindeki etkisi [52]

Long ve diğerleri (2015b), 1030 nm dalgaboyunda, 800 femtosaniye (fs) atım süresine, 400 kHz frekans ve 4 W çıkış gücüne sahip bir lazer ile lazer tarama hızını değiştirerek farklı su yapışma kuvvetlerine sahip yüzeyler elde etmek amacıyla bakır yüzeyler (%99,9 saflıkta ve 2 mm kalınlıkta) üzerinde farklı yükseklik ve derinliklere sahip periyodik mikro yapılar oluşturdular. Lazer tarama hızının artması ile birlikte bakır

yüzeylerde oluşturulan yapıların derinliği ve yüksekliği azaldığı için su kısmen pürüzlü yüzeylere nüfuz etmiştir. Ancak lazer tarama hızının daha da arttırılması ile birlikte su yüzeye tamamen nüfuz etmiştir çünkü artan tarama hızından dolayı hem mikro yapıların derinli ve yüksekliği azalmıştır hem de mikro sütunların üzerindeki nano boyuttaki tepecikler artık oluşmamıştır ve bu durum suyun bakır yüzeye yapışmasına neden olmuştur [55].

Süper-hidrofobik malzemeler için yüzey morfoloji kadar yüzey kimyası da önemli bir değerlendirme parametresidir. Yüzey kimyasal ölçümleri ile malzemelerin lazer ablasyondan önce, lazer ablasyondan hemen sonra ve lazer ablasyondan belirli bir süre sonunda oluşan yüzey kimyasal durumları incelenerek ıslanabilirliğe sebep olan değişkenin bulunması hedeflenmektedir.



Şekil 1.12. Çeşitli yüzeylerde C-C(H) grubunun (% olarak) bağıl yoğunluğunun karşılaştırılması [33]

Yang ve diğerleri (2018) 1064 nm dalga boyunda ns atımlı bir İterbiyum (Ytterbium) fiber lazer kullanarak 1060 alüminyum alaşımının yüzeyinde hiyerarşik yapılar oluşturmuştur. Şekil 1.12'de lazer ablasyondan önce (Al-I), lazer ablasyondan hemen sonra (Al-II), lazer ablasyondan sonra numunenin 15 gün ortam havasına maruz

kalması (Al-III) ve lazer sonra numunenin 30 gün ortam havasına maruz kalması (Al-IV) sonucu malzemenin yüzeyine bağlanan C-C(H) organik bileşiğinin oranını göstermektedir. Çalışmada yapılan su temas açısı ve kayma açısına göre Al-IV numunesinin süper-hidrofobik olduğu belirtilmiştir. Al-IV numunesinin yüzey kimyası ile diğer numunelerin yüzey kimyası incelendiğinde C-C(H) organik bileşiğinin zaman içinde arttığı ve AI-IV numunesinin süper-hidrofobik olmasına yol açtığı sonucuna varılmıştır [33].

2. MALZEME, YÖNTEM VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Bu bölümde deneyde kullanılacak malzeme hazırlığı, yüzey işleme yöntemi ve yüzey karakterizasyonunun değerlendiriliş şekli yer almaktadır. Ayrıca, tez de kullanılan cihazların özellikleri verilmiştir.

2.1. Alüminyum Alaşımı ve Numune Hazırlanması

Havacılık ve uzay uygulamalarında düşük özgül ağırlık, yüksek yorulma dayanımı, korozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı AA2024-T3 alüminyum alaşımı yoğun olarak kullanılmaktadır. AA2024-T3 alaşımı uçak gibi havaaraçlarında kanat ve gövde yüzeylerinde kullanılmaktadır. Uçak özellikle de iniş ve kalkış sırasında sürekli değişken hava koşullarına maruz kalır. Özellikle de uçak kanat ve gövde yüzeyleri yoğun su ya da aşırı soğumuş su moleküllerinin olduğu dış atmosfer ortamı ile temas etmektedir. Buradaki su molekülleri uçak yüzeylerine tutunur ve azalan sıcaklık ile birlikte donmaya başlar. Donmuş buz kütlesi uçağın aerodinamik yapısını bozabilir ve uçakta performans sorunlarına ya da kazalara sebebiyet verebilir. Bu nedenlerden ötürü bu yüzeylerin su tutmasına mâni olacak şekilde tasarlanması gerekmektedir.

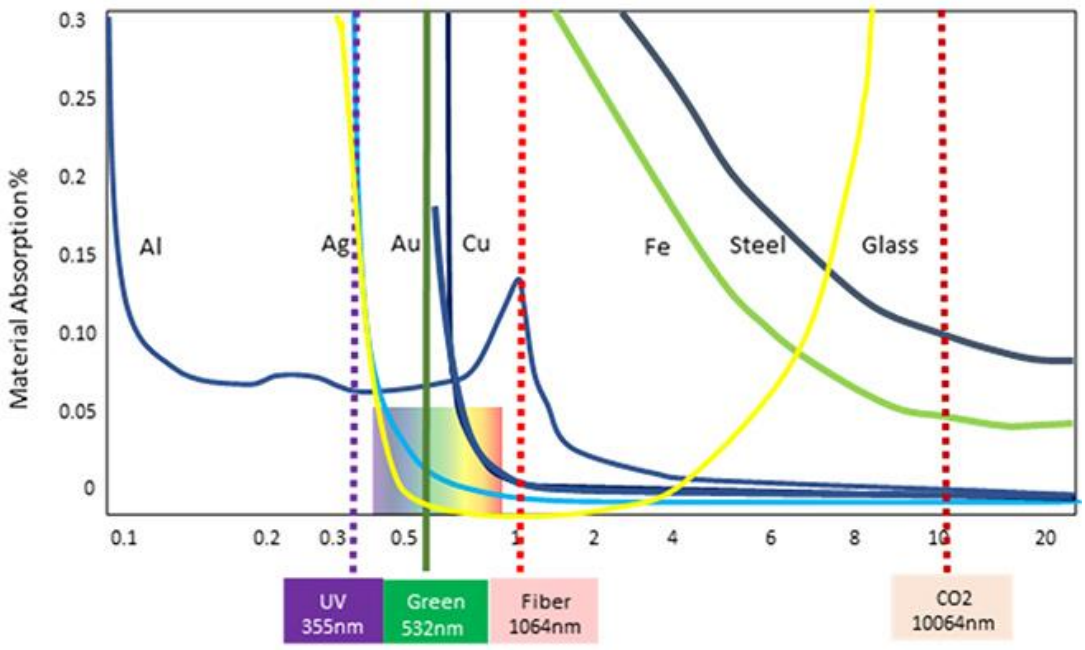
Bu tez çalışmasında AA2024-T3 alüminyum alaşımı numuneleri 1.6 mm'lik kalınlıkta Seykoç Alüminyum firmasından temin edilmiş olup 50 mm x 25.4 mm boyutlarında Jet Lazer firmasına kestirilerek numuneler işlemeye hazır hale getirilmiştir. Alüminyum alaşımının üretim ve kesim süreçlerinden kaynaklı oluşmuş kirlikleri gidermek amacıyla numuneler lazer ablasyondan önce izopropil alkol (İPA) ile temizlendi. Temizleme işlemi sonrasında numuneler ortam havasında kurutuldu.

2.2. Lazer Yüzey İşlemede Kullanılan Deney Düzeneği

Lazer ışını malzeme yüzeyinde odaklandığı noktadaki sınırlar içinde yüzeye yakın bir bölgede büyük miktardaki enerjiyi çok kısa sürede malzemeye aktarabilmesi; malzemenin kimyası, kristal yapısı ve morfolojisinde neden olduğu yerel değişimler malzemenin uygulamasındaki davranışlarının değişimine olanak tanımaktadır [56].

Lazer ışınının yüzeye aktardığı ısı miktarı farklı atım sürelerinde, atım enerjileri ve tekrarlama oranlarında olmak üzere birçok farklı parametre ile kontrol edilebilmektedir. Bunlara ek olarak malzemelerin lazer dalga boyuna verdiği tepkide farklılık göstermektedir. Bu nedenle malzemeye ve istenen sonuca bağlı olarak uygun lazer parametrelerinin belirlenmesi yüksek kalitede sonuç elde edilmesi açısından önemlidir.

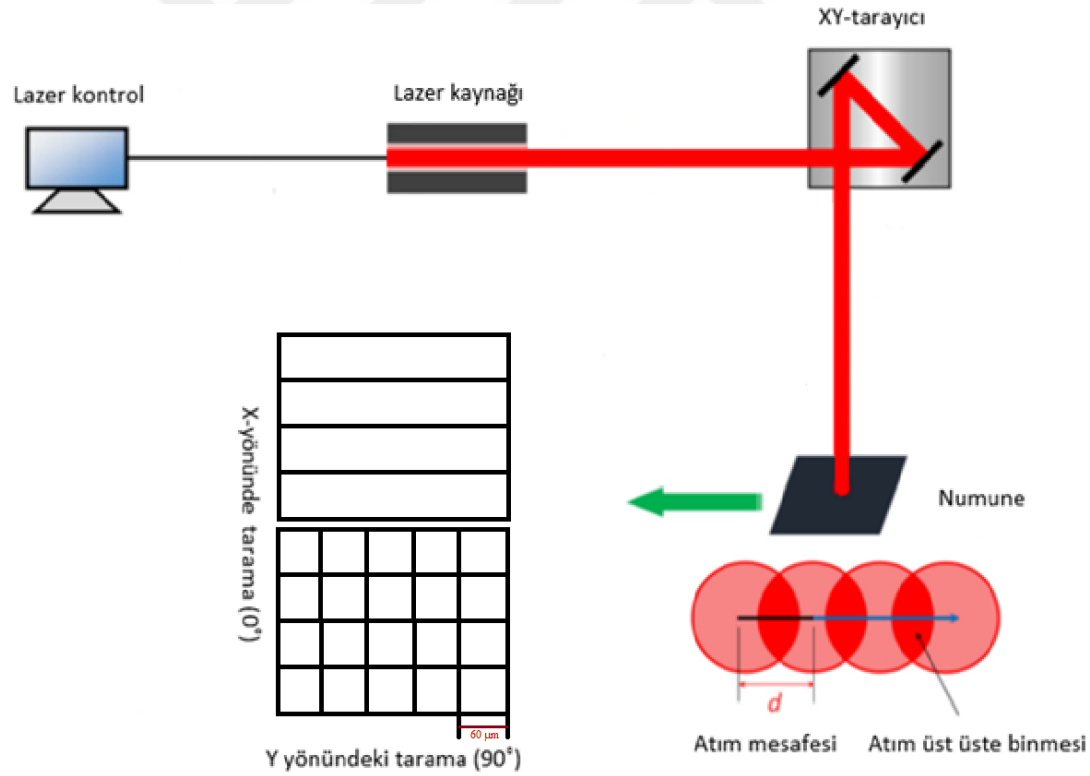
Lazer ile malzeme işleme amacıyla yaygın olarak diyod, Nd:YAG, CO_2 ve fiber lazerler kullanılmaktadır. Üretim maliyeti, verim, yüksek çıkış gücü ve kullanım kolaylığı gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda fiber lazerler yoğun olarak tercih edilmeye başlamıştır. Bu tez çalışmasında alüminyum yüzeylerin işlenmesi nispeten yüksek soğurma katsayısına (Şekil 2.1) sahip olduğu için Kocaeli Üniversitesi Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi HAMAG (Havacılık Malzemeleri Araştırma ve Geliştirme) laboratuvarı alt yapımızda da bulunan fiber lazer ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan fiber lazer Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Farklı metaller için farklı dalgaboyundaki lazerleri soğurma spektrumu [57]



Şekil 2.2. Alüminyum malzemelerin yüzey işlemesinde kullanılan fiber lazer ve galvo tarama kafası



Şekil 2.3. Lazer deney düzeneği, atım üst üste binmesinin şematik gösterimi ve lazer kafes ve çizgi tarama yönlerinin gösterimi

Bu tez çalışmasında AA2024-T3 alaşımının yüzey işleme deneylerinde, maksimum çıkış gücü 50 W, dalgaboyu 1064 nm, 100 ns atım süresi, 20 ile 80 kHz tekrarlama oranına ve 100 ile 1500 mm/s tarama hızı aralığında ns bir atımlı fiber lazer kullanıldı.

Lazerin maksimum atım enerjisi 1 mJ olup 10 kW'lık tepe gücüne ulaşabilmektedir. Numune yüzeyleri işlenirken, lazer ışınını odaklamak için 160 mm odak uzaklığına sahip F-Theta merceğe sahip bir galvanometrik sistem kullanıldı ve bu tarama sistemi 100 x 100 mm^2'lik bir alanda, alüminyum yüzeylerde istenilen alanı işlemek ve istenilen deseni elde etmek için bilgisayar kontrollü harekete sahiptir. Kocaeli Üniversitesi Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi bünyesinde bulanan Havacılık Malzemeleri Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı (HAMAG) altyapısında var olan özelikleri yukarıda verilen fiber lazer deney düzeneği Şekil 2.3'de görülmektedir. Deneylerde lazer yüzey tarama deseninin etkisinin araştırılması için kafes yapısı ve paralel (düz çizgi) desenler olmak üzere iki farklı tipte yüzey işleme yapılmıştır.

2.3. Deneylerde Kullanılan Lazer Yüzey İşleme Parametrelerinin Belirlenmesi

Deneylerde uygulanmak için seçilen lazer parametrelerinin eşik değerleri literatür incelemesi ve sonrasında gerçekleştirilen ön denemeler temel alınarak elde edilmiştir. Bu şekilde hem deney süresini optimum tutmak hem de deneme yanılma yoluyla malzeme işleyerek maddi olarak fazla bir yükümlülüğe girmemek amacıyla literatürden faydalanılmıştır. Özellikle, hatch (iki dik lazer tarama yönü arasındaki mesafe) mesafesi literatürden elde edilen verilere göre optimum bir değer olarak seçilmiştir.

Taguchi yöntemi, bir sürecin optimal faktör ayarını belirlemek ve böylece iyileştirilmiş işlem performansı, azaltılmış süreç değişkenliği, ürünlerin ve işlemin geliştirilmiş üretilebilirliğini elde etmek için güçlü bir istatistiksel tekniktir. Bu tez çalışmasında, MINITAB (versiyon 19) istatistik programından faydalanılarak, deneylerdeki lazer değişkenlerinin ıslanabilirlik üzerindeki etkisinin incelenmesi için Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Taguchi deney tasarımında, lazer ablasyon işleminde yüzey ıslanabilirliğinde önemli olan birikmiş lazer akısının değişkenlerinden lazer tarama hızı ve lazer çıkış gücü parametrelerinin iki faktörü (2 değişken) ve ilgili parametrelerin minimum, orta ve maksimum (3 seviye) değişken etkilerini incelemek amacıyla yapılmıştır. Bu lazer parametrelerinin temas açısı üzerindeki önemini belirlemek ve deney sayısını azaltmak için 2 faktör ve 3 seviyeli L9 Ortaganal dizi Taguchi yöntemi kullanılmıştır.

AA2024-T3 numune yüzeylerinin lazer işleme parametreleri için kullanılan dokuz değişkeni gösteren deney parametreleri Tablo 2.1'de gösterilmektedir. AA2024-T3 numunelerinin yüzeyleri 40 µm spot çapı ve 80 kHz frekans ile ns bir fiber lazer kullanılarak işlenmiştir. Hatch mesafesi 60 µm'dir. Lazer tarama işleminde, lazer tarama hızı V (100, 800, 1500 mm / s) ve çıkış gücü P (10, 30, 50 Watt) değiştirilerek aşındırılan yüzey üzerinde farklı mikro/nano yapılar oluşturulmuştur. Lazer yüzey eritmenin ıslanabilirlik üzerindeki etkisini daha iyi anlamak için A1-A9 numuneleri kafes ve A1P-A3P numuneleri paralel (çizgi) desen şeklinde işleme gerçekleştirildi. Çizgi desene göre ablasyon edilmiş numunelerin yüzeyleri lazer ile bir defa taranırken kafes desene göre ablasyon edilmiş numunelerin yüzeyi lazer ile iki kez tarandı. Bu sebeple kafes desene göre ablasyon edilmiş numunelerin (A1-A9) birikmiş lazer akısı çizgi desene göre ablasyon edilmiş numunelerin (A1P-A3P) iki katı kadardır. Kafes desene göre ablasyon edilmiş numunelerin yüzeylerinde birikmiş lazer akısı Denklem (2.1)'den hesaplanırken ve çizgi desene göre ablasyon edilmiş numunelerin yüzeylerinde biriken lazer akısı Denklem (2.2)'den hesaplanmaktadır.

$$F = \frac{(2\sqrt{2}).P}{\pi.r.V} \tag{2.1}$$

$$F = \frac{\sqrt{2}.P}{\pi.r.V} \tag{2.2}$$

Denklem (2.1) ve (2.2)'de F; birikmiş lazer akısı ($mJ/cm^{2)}$, P; lazer çıkış gücü (W), r; lazer ışını spot yarıçapı (20 µm) ve V; lazer tarama hızını (mm/s) ifade etmektedir. Deneylerde lazer ışını spot yarı çapı sabit tutulurken lazer çıkış gücü ve lazer tarama hızı değişken olarak seçilmiştir. Kocaeli Üniversitesi HAMAG laboratuvarında daha önce yapılan yüzey işleme çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre optimum frekans değeri 80 kHz değerinde sabit tutulmuştur. Kafes ve çizgi desenler için kullanılan denklemlerde lazer tarama hızı ve lazer çıkış gücü birikmiş lazer akısı üzerinde etkili parametrelerdir. Çünkü yüzeyde oluşturulan mikro/nano yapıların derinlik ve yüksekliklerinden lazer çıkış gücü ve lazer tarama hızı ile doğrudan bir ilişkisi vardır [52, 55]. Bu nedenle bu tez çalışmasında lazer çıkış gücü ve lazer tarama hızı iki değişken parametre olarak seçilmiş ve bu parametrelerin etkilerinin incelenmesi amacıyla da Taguchi metodundan faydalanılmıştır.

Tablo 2.1. AA2024-T3 numunelerinin lazer ablasyon parametreleri

Numuneler	*Tarama Hızı (mm/s)*	*Lazer Gücü (W)*	*Atım Enerjisi (mJ)*	*Birikmiş Lazer Akısı (mJ/cm^2)*
A1	100	50	0,625	2252
A2	100	30	0,375	1351
A3	100	10	0,125	450
A4	800	50	0,625	281
A5	800	30	0,375	169
A6	800	10	0,125	56
A7	1500	50	0,625	150
A8	1500	30	0,375	90
A9	1500	10	0,125	30
A1P	100	50	0,625	1126
A2P	100	30	0,375	675,5
A3P	100	10	0,125	225

2.4. Temas Açısı Ölçümü (Kontak Açısı Cihazı)

Malzemelerin yüzeyleri lazerle işlendikten sonra yüzey enerjilerinin ve pürüzlülüklerinin durumuna göre ortaya çıkan temas (kontak) açısı değişimlerini belirlemek için Kocaeli Üniversitesi Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi laboratuvarımızda tasarlayıp montajladığımız ±2° sapma ile çalışan temas açısı ölçüm cihazı (Şekil 2.4) ile ölçümler alınmıştır.



Şekil 2.4. Temas açısı ölçüm cihazı

2.5. Optik Mikroskop Ölçümleri

Lazer ablasyondan sonra yüzeyde oluşan yüzey şekillerinin ıslanabilirlik üzerine etkilerini incelemek için Kocaeli Üniversitesi Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi (LATARUM) bünyesinde bulunan Olympus BX51 marka mikroskop cihazı kullanıldı, yüzey görüntülerinin alındığı cihaz Şekil 2.5'de görülmektedir. İşlenmemiş ve farklı lazer parametreleri ile işlenmiş AA2024-T3 alüminyum numunelerin yüzeyleri yüzey morfolojisi ayrıntılarını incelemek amacı ile 5X, 20X ve 50X büyütme objektifleri kullanılmıştır.



Şekil 2.5. Lazerle işlenmiş yüzeylerin görüntülenmesinde kullanılan Olympus BX51 optik mikroskop

2.6. Yüzey Pürüzlülüğü (Profilometre cihazı)

Non-kontakt profilometre olarak da adlandırılan optik profilometre ile lazerle işleme sonrası yüzey topografyasındaki değişimleri incelemek amacı ile ışın demeti ile yüzey taraması yapılmıştır. Optik profilometrenin en önemli avantajı, hasarsız bir analiz tekniği olduğu için tarama sonrasında yüzey bozulmadan kalır. Lazer ablasyondan sonra lazer parametre değişimlerinin malzemelerin yüzey pürüzlülükleri üzerindeki etkisi incelemek için Kocaeli Üniversitesi LATARUM altyapısında bulunan Ambios

Xi-100 Plus optik profilometre cihazı kullanıldı. Farklı büyütme oranları kullanılarak AA2024-T3 numunelerin yüzeyinde lazer ablasyondan sonra oluşturulan genel yüzey şekli, lazer atımlarının oluşturduğu yapılar, ablasyon edilmemiş alanlar ve lazer tarama desenleri hakkında görüntüler elde edilmeye çalışılmıştır. Optik profilometre görüntülerinin alındığı cihaz Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Profilometre cihazı

2.7. Fourier dönüşümlü Kızılötesi-Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi (FTIR-ATR)

FTIR spektroskopisi genel olarak katı, sıvı ve gaz numunelerin kızılötesi (infrared) spektrumlarını ölçerek element analizi yapmak için kullanılır. Bu yöntem ile malzemedeki mokelül ya da bileşiklerin yapmış olduğu kimyasal bağlar tespit edilerek malzemelerin kimyasal durumları hakkında bilgiler elde edilir. ATR kristali FTIR ile kullanılan özel bir aksesuardır. Normalde FTIR cihazı ile analiz yapılmak istenilen katı malzemeler önce toz haline getirilir, sonrasında Potasyum Bromür (KBr) ile karıştırılıp basınç uygulanarak tablet haline getirilir. ATR kristali ile bu süreç ortadan

kaldırılmıştır. Yüzey analizi yapılmak istenilen malzemenin yüzeyi elmas bir ATR kristaline bastırılarak malzemenin yüzey kimyasal analizi rahatlıkla yapılabilir [58].

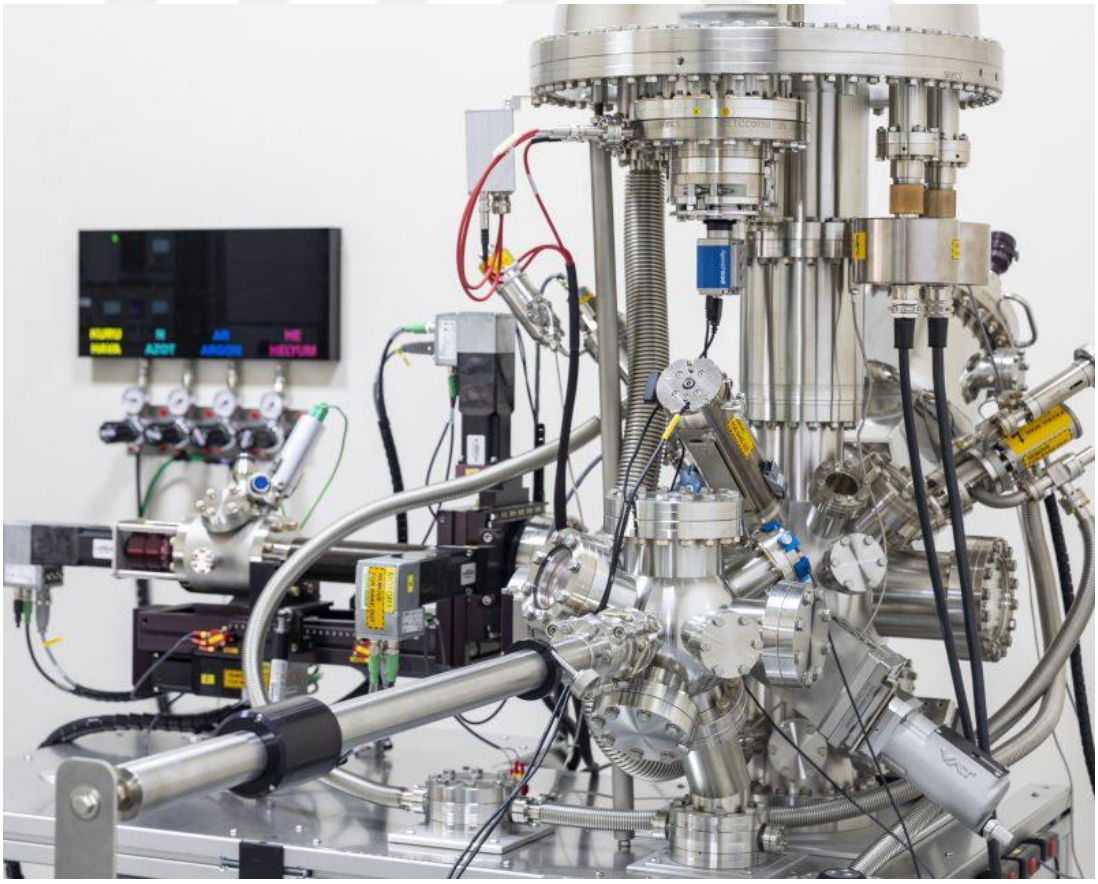


Şekil 2.7. FTIR-ATR spektrofotometresi

Malzemelerin işleme öncesi, lazer ablasyon hemen ardından ve 35 gün boyunca ortam havasına maruz bırakılan işlenmiş numunelerin moleküler yüzey analizleri Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliğinde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR-ATR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ATR yüzey analizleri için Germanyum kristali kullanılarak 700-4000 cm^{-1} spektral bölgesi analiz edilmektedir. Spektrum kayıt işlemi taban çıkarması, spektrum tarama yapılması, taban düzeltme ve spektrumda kalan gürültüyü azaltmak için yumuşatma işlemleri sırası ile gerçekleştirilmiştir. İşlem görmemiş, lazer ablasyon işleminden hemen sonra ve işlendikten sonra 35 gün boyunca ortam havasına maruz bırakılan numunelerin yüzey kimyasal durumlarının ıslanabilirlik üzerindeki etkisi incelenmiştir. FTIR-ATR temel olarak 4000-500 cm^{-1} spektrum aralığındaki organik bileşiklerin varlığının tespit edilmesinde kullanılır. İşlenmemiş ve işlenmiş alüminyum numunelerinin spektrumlarındaki spektral bantlar incelendiğinde FTIR spektrumları 4000-700 cm^{-1} spektral aralığı seçilmiştir. Her bir bileşiğin kendine özgü soğurum/geçirgenlik spektrumu vardır. Malzeme yüzeyine temas eden kızılötesi (infrared) ışını yüzeyde olan organik bileşikler tarafından soğurulur. Bu soğurum sonucunda malzeme yüzeyinde bulunan organik bileşikler ve bu bileşiklerin şiddeti/yoğunluğu tespit edilir. FTIR-ATR ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 2.7'de gösterilmektedir.

2.8. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XPS tekniği bir malzemenin yüzeyinde elementlerin varlığını ve yüzde olarak miktarını ve bu elementlerin hangi elementlerde bağ yaptığını tespit etmek için kullanılır. XPS cihazı temel olarak 0-1300 eV aralığında x-ışını demetini malzeme yüzeyine gönderir. Malzeme yüzeyinde bulunan elementlerin elektronları x- ışını ile uyarılır. Bu uyarılma sonucunda bir ışıma gerçekleşir. Gerçekleşen ışımanın kinetik enerjisine göre hangi yüzeyde hangi elementin mevcut olduğu tespit edilir. İşlem görmemiş, lazer ablasyon işleminden 3 gün sonra ve lazer ablasyon işleminden sonra 35 gün boyunca ortam havasına maruz bırakılan numunelerin yüzey kimyasal durumlarının ıslanabilirlik üzerindeki etkisinin incelenmesi için Atatürk Üniversitesi DAYTAM altyapısında bulunan XPS cihazı ile numunelerin yüzey kimyasal analizleri gerçekleştirildi. XPS ölçümlerinde Al Kα (1486.71 eV) ışını kullanıldı. Genel spektrum taramasında geçiş enerjisi 100 eV olarak seçilirken kısmi taramada (high resolution) geçiş enerjisi 40 eV olarak seçildi. XPS ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 2.8'de görülmektedir**.**



Şekil 2.8. Numunelerin kimyasal analizlerinin yapıldığı XPS cihazı [59]

2.9. Süper-hidrofobik Yüzey ve Hidrofobik Yüzeyin Kendi Kendini Temizlemesi

Malzemelerin kendi kendini temizleme özelliğinin incelenmesi için önce malzeme yüzeyinde tebeşir tozu, karbon tozu, kül vb. yabancı partiküller malzeme yüzeyine bırakılır. Sonrasında malzemeye birkaç derece eğim verilir ve yüzeyine su dökülür. Eğer su yüzeyden akıp giderken yabancı partikülleri de alıp beraberinde götürüyorsa, malzeme kendi kendine temizleme özelliği kazanmış demektir. Bu tez çalışmasında lazer ablasyondan sonra AA2024-T3 numunelerinin kendi kendini temizleme özelliğini incelemek amacıyla numuneler ev yapımı 4°-5° eğime sahip bir düzenek üzerine paralel yerleştirilerek test edildi.

2.10. Yüzey Buzlanma Testi

Lazer ablasyondan sonra lotus etkisine sahip yüzeylerin buz ya da aşırı soğutulmuş su tutma davranışlarını incelemek amacıyla numunelerin yüzeylerine yaklaşık -16°C sıcaklıkta aşırı soğutulmuş su döküldü. Suyun sıcaklığı -50 °C ile +300 °C aralığında ölçme kabiliyeti olan ± 1°C sapma ile çalışan bir termometre prop (Şekil 2.9) kullanılmıştır.



Şekil 2.9. Termometre prop

2.11. Isıl İşlem

Isıl işlem, lazer yüzey ablasyondan sonra işlem görmüş malzemenin sıcaklığa bağlı olarak belirli bir süre fırında tavlanması işlemidir. Sıcaklık ile tavlama süresi arasında ters orantı vardır. Sıcaklık arttıkça tavlama süresi azalmaktadır [60]. Lazer ablasyondan sonra malzemeler ortam havasında depolandığında havadaki organik bileşikler malzeme yüzeyi tarafından emilir. Lazer ablasyondan sonra malzeme yüzeyinde -OH fonksiyonel grupları ortaya çıkar. -OH fonksiyonel grubun metal oksit film yüzeyinde bulunmasının organik emilime neden olduğu bilinmektedir [61]. Bu nedenle, -OH grubu lazer ablasyondan sonra ortam havasından organik maddeyi emerek malzeme yüzeyinde hidrofobik grupların [-CH_3, CH_2, C=C ya da C=O (daha

az hidrofilik)) tutunmasına yol açar. Isıl işlem (fırında tavlama) ile bu organik emilim hızlandırılabilir ve malzemenin normalden (birkaç hafta/ay) çok daha kısa sürede (birkaç gün/saat) süper-hidrofobik olması sağlanabilir [62].

Ngo ve Chun (2018b), 355 nm dalgaboyunda ns atımlı bir Nd:YAG lazer kullanarak saf (%99,999) alüminyum yüzeyinde kafes desenli yapılar oluşturdu. Lazer ablasyondan sonra 42° olan su temas açısı numunelerin 200 °C fırında tavlanması ile birlikte giderek artmıştır. Numuneler 6 saat fırında tavlandıktan sonra 150° su temas açısına ve 6° su kayma açısı değerlerine ulaşmıştır [63].

Bu tez çalışmasında aynı lazer parametrelerine göre işlem görmüş iki numunenin bir tanesi ortam havasında depolanmış diğer bir tanesine de ısıl işlem uygulanmıştır. Bu sayede, hem ısıl işlemin yüzey kimyasal durumu üzerindeki etkisi incelenmiş olunacak hem de ortam havasında depolanan ve ısıl işlem uygulanan numunelerin yüzey kimyaları karşılaştırılabilecektir. Ortam havasında ve plastik torbada depolanan numunelerin ıslanabilirlik davranışını karşılaştırmak amacıyla aynı işlem görmemiş, A8 ve A9 lazer parametrelerine göre ablasyon edilmiş numunelere ısıl işlem uygulanmıştır. Bu sayede, hem ısıl işlemin malzemelerin yüzey kimyası üzerindeki etkisi incelenmiş olacak hem de ortam havasında depolanan ve ısıl işlem uygulanan numunelerin yüzey kimyaları karşılaştırılabilecektir. Tavlama işleminin yapılacağı fırında Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



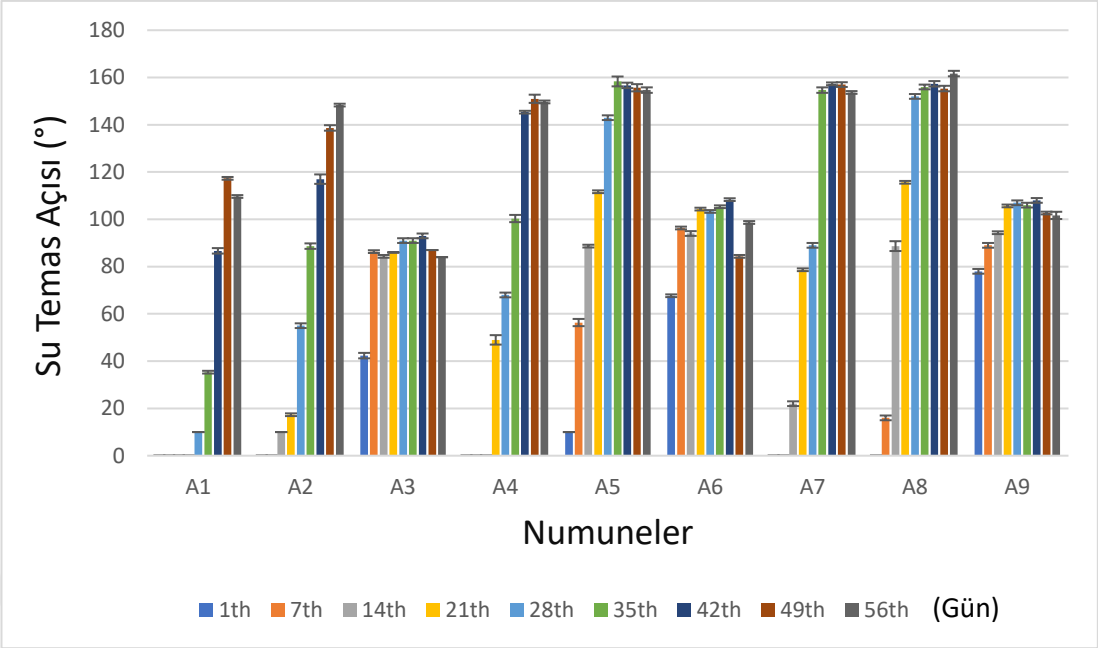
Şekil 2.10. Tavlama işleminin yapıldığı fırın

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ANALİZLER

Bu tez çalışmasında ns atım süresine sahip fiber lazer kullanılarak AA2024-T3 alüminyum alaşımının yüzey ıslanabilirlik özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla farklı lazer parametreleri kullanılmıştır. Bu bölüm altında deneylerde kullanılan lazer, deney düzeneği, temas açısı ve kayma açısı verileri ve yüzey morfolojik ve kimyasal analizleri ayrıntılı bir biçimde açıklanmaktadır.

3.1. Lazer Yüzey İşlemeden Sonra Islanabilirlik Değişiminin İncelenmesi (Su Temas Açısı ve Kayma Açısı)

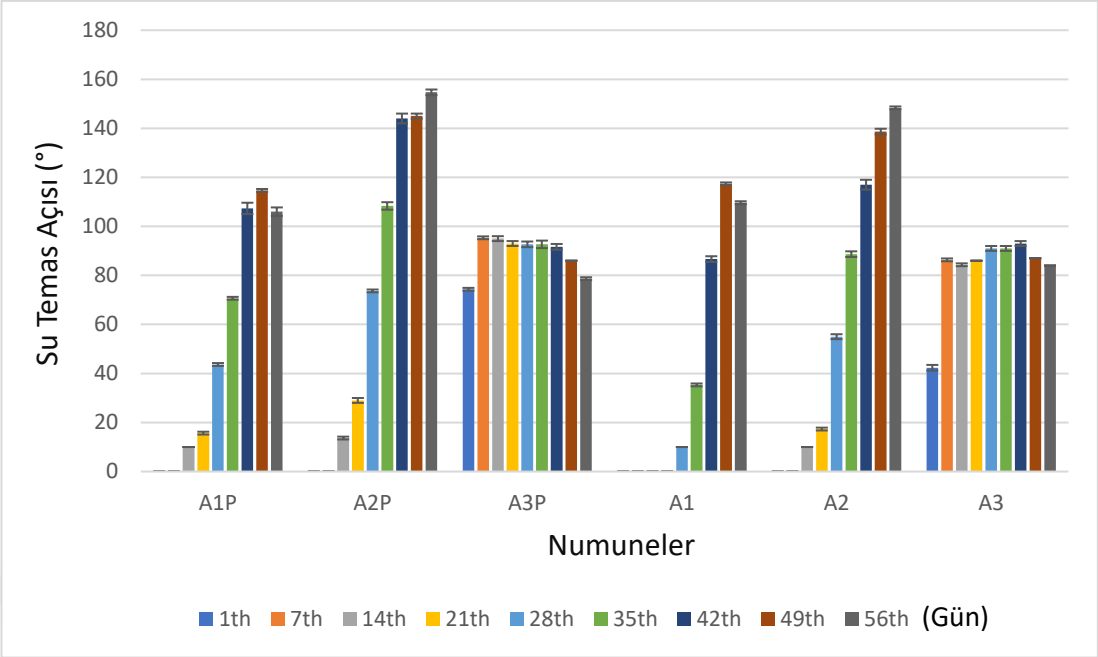
Numunelerin yüzey ıslanabilirliği sessile damla tekniği kullanılarak su damlası temas açısı ve su damlası kayma açıları ölçümleri ile değerlendirildi. Su temas açıları her bir numune için 3 defa gerçekleştirildi. Su damlası temas açısı grafiklerindeki temas açıları 3 ölçümün ortalama değerini göstermektedir. Lazer ablasyona uğramış numunelerin temas açısı ölçümü 56 günlük bir zaman sürecinde her 7 günde bir gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1, A1-A9 lazer parametrelerine göre işlem görmüş numunelerin zaman içindeki temas açısı değişimlerini göstermektedir. Tüm numuneler (A1-A9) ortam havasında depolanmıştır. Şekil 3.1'den açıkça görülebildiği gibi A3, A6 ve A9 numunelerinin temas açıları zaman içinde önemli ölçüde değişmemiştir. Ancak, lazer ablasyondan sonra diğer numunelerin temas açılarının zaman içinde kararlı bir duruma kadar yükseldiği Şekil 3.1'den açıkça görülebilmektedir. Deneylerde, 150° temas açısına en kısa sürede ulaşan numuneler sırasıyla A8 (28. gün) ve A7 (35. gün) lazer parametrelerine göre işlenen numuneler olmuştur. Ayrıca, A8 ve A7 numuneleri süper-hidrofobik duruma ulaştıktan yaklaşık 1'er hafta sonra yapılan su damlası kayma açılarına göre numuneler 2-3° gibi düşük eğimli açılarda yerleştirildiklerinde su damlasının kayarak yüzeyden uzaklaşması sonucu lotus etkisi gösterdikleri de ispatlandı.



Şekil 3.1. A1-A9 numunelerinin zaman içindeki temas açısı değişimi (Tüm numuneler ortam havasında depolanmıştır)

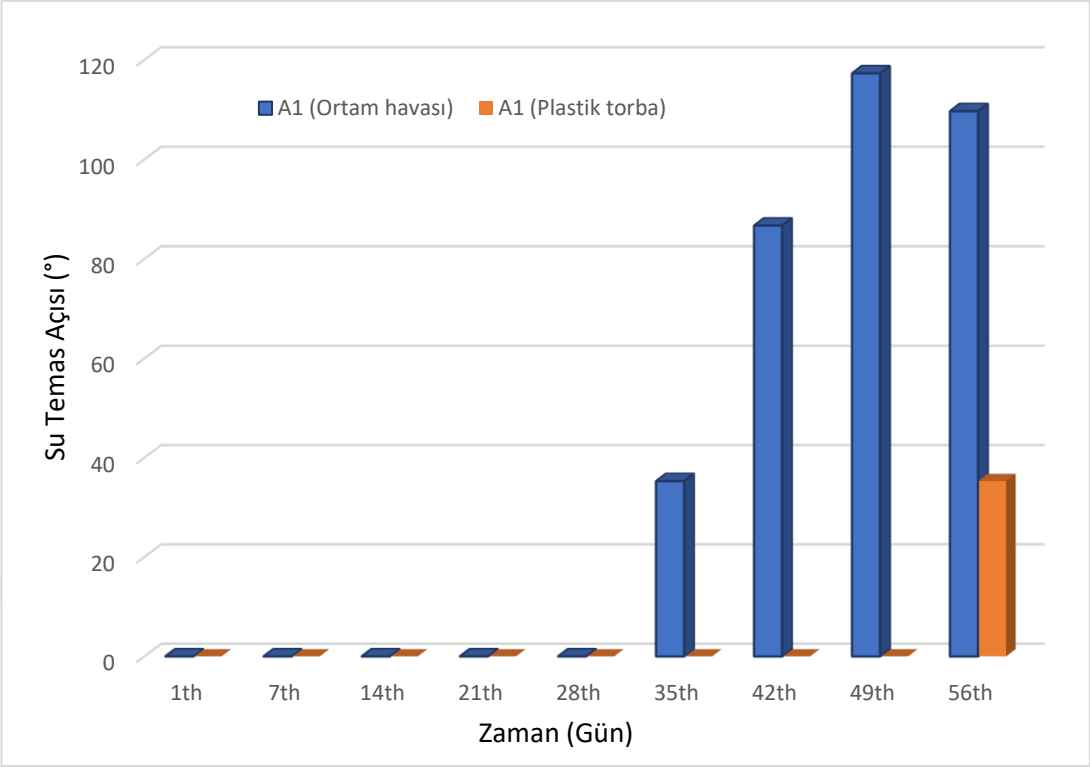
Şekil 3.2, farklı desenlere (paralel ve kafes) göre işlenmiş numunelerin lazer ablasyondan sonra zaman içindeki temas açısı değişimini göstermektedir. A1P, A2P ve A3P birbirine paralel çizgiler ve A1, A2 ve A3 kafes şeklinde desene göre tarandı. Tablo 2.1'den görülebileceği gibi, tek yönlü taramada kullanılan enerji, kafes desen taramada kullanılan enerjinin yarısı olduğundan, A1P, A2P ve A3P örneklerinin temas açıları, A1, A2 ve A3'ten daha kısa bir zaman aralığında yükselmiştir.

A1P'nin su temas açısı 42. günde 100°'nin üzerine çıkarken A1 numunesinin temas açısı 49. günde 100°'nin üzerine çıkmıştır. Benzer durum A2P ve A2 numuneleri içinde geçerlidir. Lazer ablasyondan sonra A3P ve A3 numunelerinin yüzey topografyasındaki değişim diğer numuneler kıyasla daha az olduğu için su temas açıları çok daha kısa sürede (birkaç gün) artmış ve sonrasında kayda değer bir değişim olmamıştır. Bu verilerden yola çıkarak 30 W ve üstündeki lazer çıkış güçlerinde artan lazer akısı ile birlikte numunelerin süper-hidrofobik duruma ulaşması için daha uzun bir süre gerektiği sonucuna varılabilir.



Şekil 3.2. Kafes ve paralel (çizgi) şekillerde yüzeyleri ablasyona uğramış numunelerin temas açısı değişimi (A1P, A2P ve A3P paralel çizgiler ve A1, A2 ve A3 kafes şeklinde tarandı. Numuneler Tablo 2.1'deki lazer parametrelerine göre işlendi)

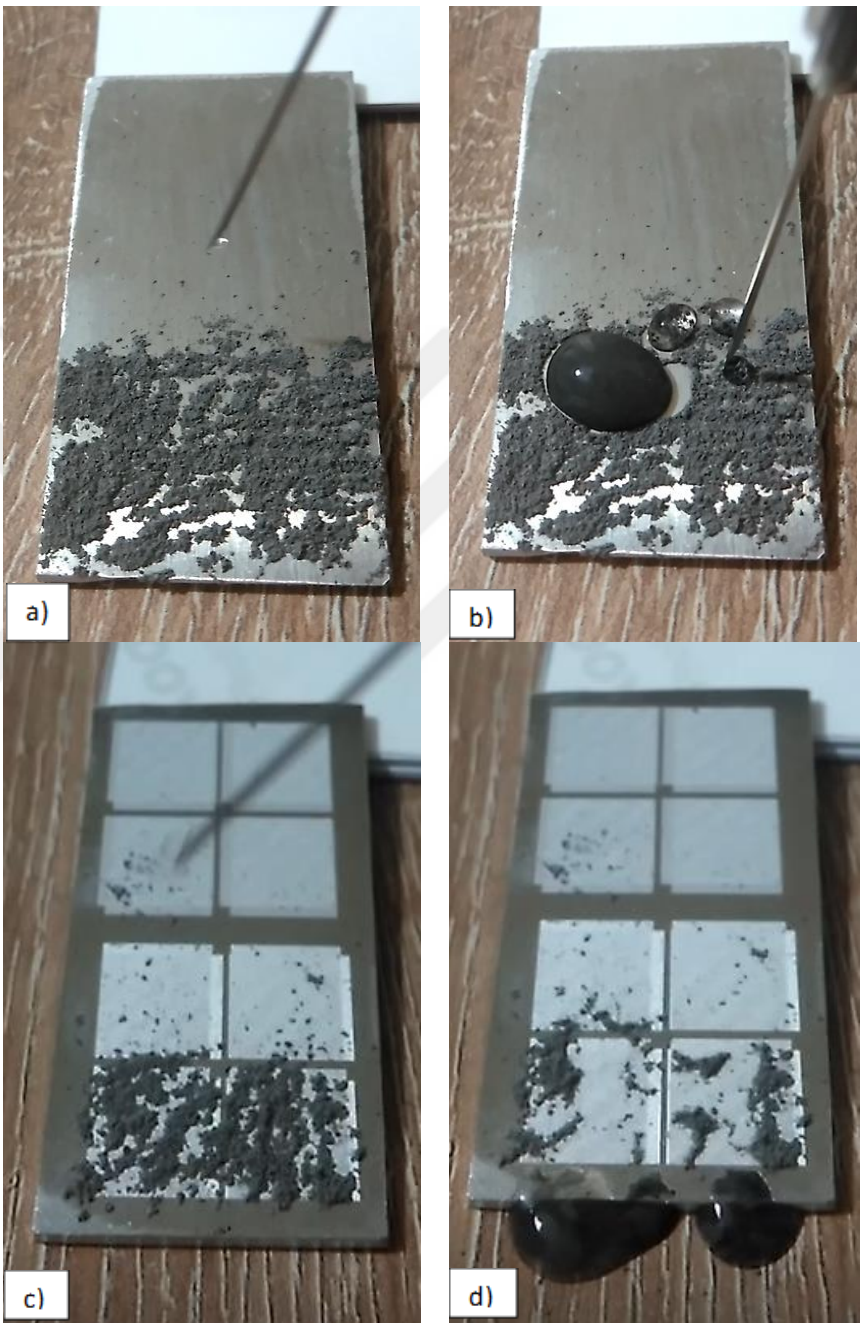
Malzemeleri depolama koşulunun ıslanabilirlik üzerindeki etkisinin incelenmesi için en yüksek birikmiş lazer akısı ile ablasyon edilmiş A1 numunesi hem ortam havasında hem de plastik bir torbada depolandı. Şekil 3.3, plastik bir torbada ve ortam havasında depolanan A1 numunelerinin zaman içindeki temas açısı değişimini göstermektedir. Her iki numune de aynı lazer parametrelerine göre ablasyona tabi tutulmasına rağmen numunelerin depolama koşulları farklı olduğu için temas açısı değişimlerinin de benzer olmadığı Şekil 3.3'den açıkça görülebilmektedir. Şekil 3.3'de plastik torba içinde depolanan numunenin su temas açısında 49. güne kadar herhangi bir değişim gözlenmemiştir. 49. günde ise numune, morfolojik ve kimyasal analizler yapılması amacıyla plastik torbanın dışında tutulmuştur. Plastik torbada depolanan numunenin ortam havası ile teması su temas açısının 56. günde biraz artmasına neden olmuş olabilir. Ortam havasında depolanan numunelerin hepsinin su temas açılarının artmasından dolayı ortam havasında bulunan organik bileşiklerin numunelerin zaman içindeki ıslanabilirlik değişimi üzerinde ana etkiye olduğu çıkarımı yapılabilir.



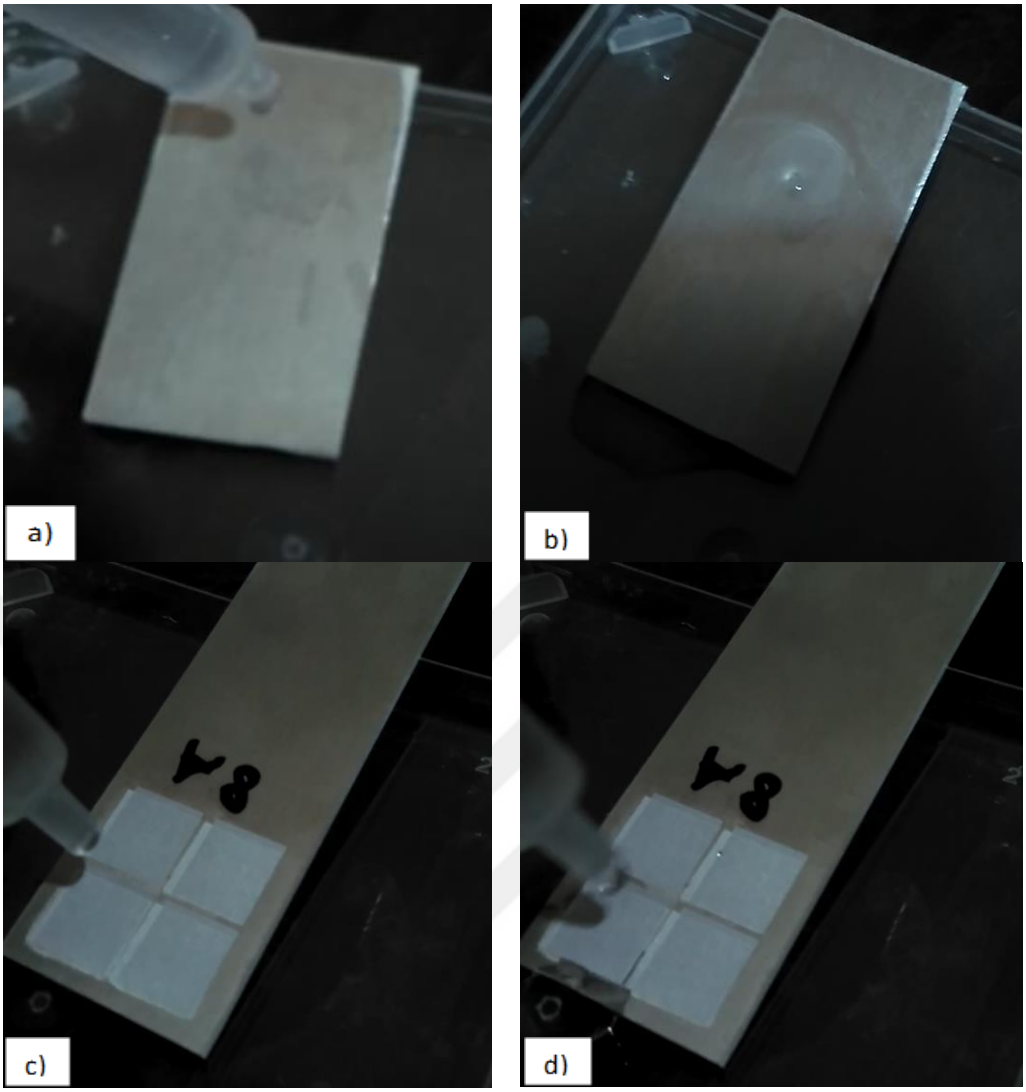
Şekil 3.3. Tablo 2.1'deki A1 lazer parametrelerine göre ablasyona tabi tutulmuş iki AA2024-T3 numunesinin ortam havasında ve plastik bir torbada depolanması sonucu zaman içindeki temas açısı değişimi

A8 numunesi lazerle ablasyon edilmiş ve ortam havasında depolanmış tüm numuneler ile karşılaştırıldığında en kısa sürede (28. gün) yaklaşık 152° su temas açısına ulaşarak süper-hidrofobik olan ilk numune olmuştur. Bundan yaklaşık bir hafta sonra A8 numunesi yüzeyinde ölçülen su kayma açısı yaklaşık 2-3°'dir. Hem temas açısının 150°'den yüksek olması hem de su kayma açısının 10°'den düşük olması A8 numunesinin en kısa sürede lotus etkisi gösterdiğini ispatlar. Literatürde lotus yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliğinin olduğu belirtilmektedir. Bu tez çalışmasında bu varsayımı test etmek amacıyla deneylerde en kısa sürede lotus etkisi gösterdiği için A8 numunesinin kendi kendini temizleme özelliği için test edilmiştir. A8 numunesinin kendi kendini temizleme özelliğinin incelenmesi için numune yüzeyine sigara külü dökülmüştür. Sonrasında şırınga yardımıyla A8 numunesinin yüzeyine su damlatılmıştır. Ayrıca referans olması için işlem görmemiş numunenin de yüzeyine aynı işlem uygulanmıştır. İşlem görmemiş ve A8 numunesi deneyde 4-5° gibi bir eğimli açıda yerleştirilmiştir. Şekil 3.4'de işlem görmemiş (a)-(b) ve A8 (c)-(d) numunelerinin kendi kendini temizleme özelliği incelenmektedir. Şekil 3.4b'den açıkça görüldüğü üzere su işlem görmemiş numune yüzeyinde temas ettiği noktada

durmaktadır. Ancak, Şekil 3.4d'de lotus etkisi gösteren A8 numunesinin yüzeyindeki kirlilik, yüzeye temas eden su ile birlikte yüzeyden uzaklaşmıştır. Bu durum, A8 numunesinin kendi kendini temizleme özelliği kazandığını net bir şekilde göstermektedir.



Şekil 3.4. İşlem görmemiş (a)-(b) ve lotus etkisi göstermiş A8 numunesinin (c)-(d) kendi kendini temizleme özelliğinin incelenmesi



Şekil 3.5. İşlem görmemiş (a)-(b) ve lotus etkisi göstermiş A8 numunelerinin (c)-(d) yüzeyine aşırı soğutulmuş su (-16 °C) dökülerek numunelerin buzlanma özelliklerinin incelenmesi

Lotus etkisi gösteren yüzeylerin buzlanma özelliklerinin incelenmesi amacıyla A8 numunesi ve işlem görmemiş numune yüzeylerine aşırı soğutulmuş su dökülmüştür. Deneylerde kullanılan saf su yaklaşık -16 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca bekletilmiştir. A8 ve işlem görmemiş numune de -16 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca bekletilmiştir. Numuneler aşırı soğutulmuş su damlası dökülmesi için yaklaşık 10° bir eğimle yerleştirilmiştir. Şekil 3.5 (a) ve (b)'de işlem görmemiş numune yüzeyinin aşırı soğutulmuş su dökülmeden önceki ve sonraki şeklini göstermektedir. İşlem görmemiş numune aşırı soğutulmuş su döküldükten sonra belirgin bir şekilde buz tutmaya başlamıştır. Ancak, lotus etki gösteren A8 numunesinin yüzeyine çarpan aşırı soğutulmuş su damlası (Şekil 3.5.(b)) yüzeyden kayarak uzaklaşmıştır. Bu durum,

lotus etkisi gösteren A8 yüzeyine temas eden aşırı soğutulmuş su damlalarının yüzeye tutunmadan yüzeyden uzaklaştığını göstermektedir. Buradan yola çıkarak, lotus etkisine sahip A8 numunesinin aşırı soğutulmuş suyun buzlanmasını önlemek için etkili bir yüzey olduğu sonucuna varılabilir.

Aşırı soğutulmuş su dökülen A8 numunesinin buzlanma testinden bir gün sonra numunenin yüzey kararlılığını ölçmek için ıslanma testleri (su temas açısı ve kayma açısı) gerçekleştirildi. A8 numunesi alınan üç ölçümün ortalamasına göre yaklaşık 150,3° su temas açısına sahiptir. Ancak, buzlanma testlerinden önce lotus etkisi gösteren A8 numunesi yüzeyine aşırı soğutulmuş su döküldükten sonra petal etki göstermiştir. Bu sonuç mevcut yüzeyin buzlanma koşullarında kararlı bir yapıda olmadığını ve geliştirilmesi gerektiğini göstermektedir.

3.2. Lazer Gücünün ve Tarama Hızının Islanabilirlik Üzerine Etkisinin Taguchi Metodu ile İncelenmesi

Kafes yapısı şeklinde taranmış numunelerde farklı lazer parametreleri ile işlem gören yüzeylerin ıslanabilirlik performansı 56 günlük su temas açısı değerlerinin ortalaması alınarak değerlendirilmiştir. Yüzeyin hidrofobiklik durumu temas açısının en yüksek değerine bağlıdır, bu nedenle ölçülen su temas açılarının ortalaması alınır ve buna bağlı olarak elde edilen verilerin S / N oranı analizinde "daha büyük-daha iyi" kalite özelliği dikkate alınmıştır.

Ana etki grafikleri (plotları), ortalama su temas açısı için S/N oranının değişken analizi ve yanıt tablosu zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 3.6'da verilmiştir. Lazer tarama hızının üç seviyesi arasındaki fark, lazer gücüne göre 4,50 gibi daha yüksek delta değeridir. Bu verilerden lazer tarama hızının ıslanabilirlik değişimi üzerinde ana etkiye sahip olduğu sonucu çıkmaktadır.

Numunelerin ıslanabilirlik değişimleri üzerinde lazer parametrelerinin etkileri incelendiğinde, lazer tarama hızının birincil ve lazer gücünün ise ikincil etken olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü diğer numunelere kıyasla A7 ve A8 numuneleri hem en kısa sürede süper-hidrofobik olmuş hem de süper-hidrofobik olduktan bir hafta sonra lotus etkisi göstermişlerdir. A1 ve A4 numuneleri A7 ve A2 ve A5 numuneleri ise A8 numunesi ile aynı lazer gücüyle işlenmelerine rağmen gözlem süresince temas açıları

artmasına rağmen lotus etkisi göstermemişlerdir. Bu durumun ortaya çıkmasındaki temel faktör lazer tarama hızıdır çünkü, işlem sırasında kullanılan lazer gücünün aynı olmasına rağmen tarama hızı değiştirilmiştir. Bu çıkarım Şekil 3.6'daki Taguchi yöntemi ile elde edilen deney tasarımı sonrası ana etki eğrileri ve yanıt tablosu sonuçları ile doğrulanmaktadır.



Response Table for Signal to Noise Ratios

Larger is better

Level	Scan Speed (mm/s)	Power (W)
1	35.49	39.30
2	39.40	39.42
3	39.99	36.16
Delta	4.50	3.26
Rank	1	2

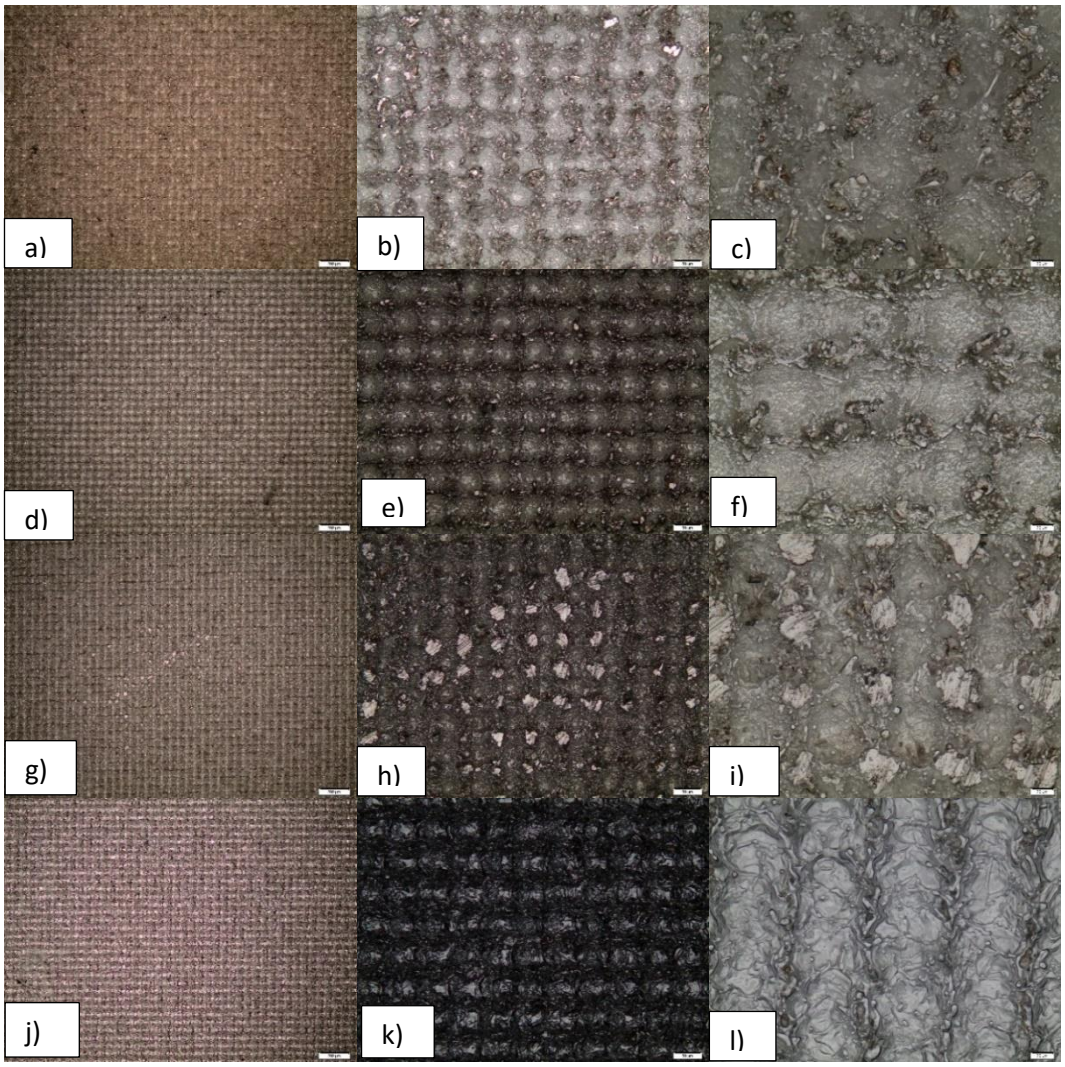
Şekil 3.6. Ortalama temas açılarının S / N oranları için Taguchi ana etki eğrileri ve yanıt tablosu

3.3. Lazer ile İşlenen Yüzeylerin Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Lazer yüzey ablasyondan sonra AA2024-T3 numunelerin yüzey şekilleri mikroskop görüntüleri incelenmiştir. Çünkü, ıslanabilirlik üzerinde yüzey morfolojisi ve yüzey kimyası temel iki parametredir. Bu sebeple, lazer ile oluşturulan yüzey şekillerinin daha ayrıntılı incelenmesi ve ıslanabilirlik üzerinde hangi lazer parametresinin (yüzey şekillerinin) etkili olduğunun tespit edilmesi için morfolojik analizler gerçekleştirildi.

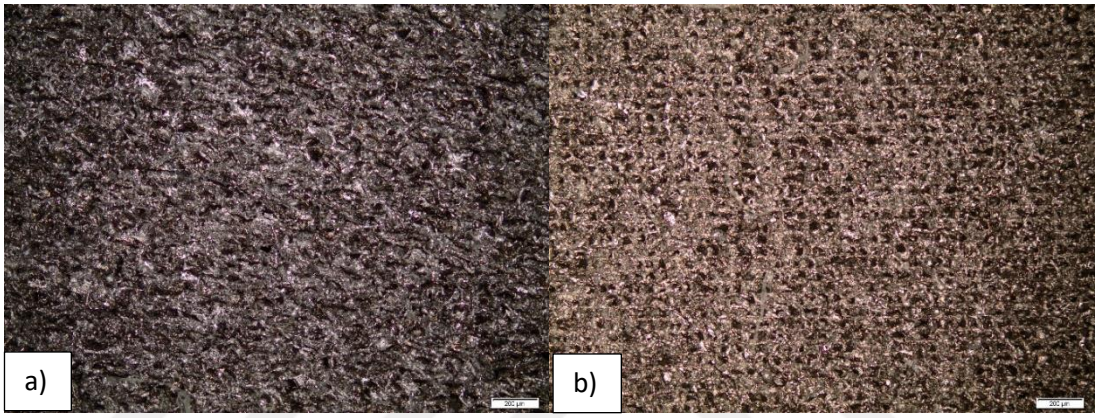
AA2024-T3 alüminyum numuneler (A1-A9) kafes desen oluşturmak için bilgisayar kontrollü bir lazer ışını ile işlendi. Kafes desenli numunelere ek olarak, tarama şeklinin

karşılaştırılması amacıyla bir dizi alüminyum numune (A1P-A3P) paralel çizgiler halinde işlendi. Şekil 3.7'de lazerle ablasyona uğratılmış A4, A5, A7 ve A8 numunelerinin mikroskop görüntülerini gösterir. Şekil 3.7(b), (e), (h) ve (k)'da açıkça görülebileceği gibi, lazer ablasyon işleminden sonra A4, A5, A7 ve A8 yüzeyinde hiyerarşik kafes desenli yapılar (80-281 mJ/cm^2 arasında lazer akısı) oluşmuştur. Şekil 3.7(c), (f), (i) ve (l), lazer ışınının numunelere temas etmesi sonucu alüminyum yüzey sıcaklığının yükselmesine ve dolayısıyla tarama çizgileri boyunca erimesine neden olduğunu göstermektedir. Şekil 3.7(c), (f), (i) ve (l)'den numunelerin yüzeyinde hem mikro (çıkıntı) hem de nano boyutlu yapıların oluştuğu görülmektedir.



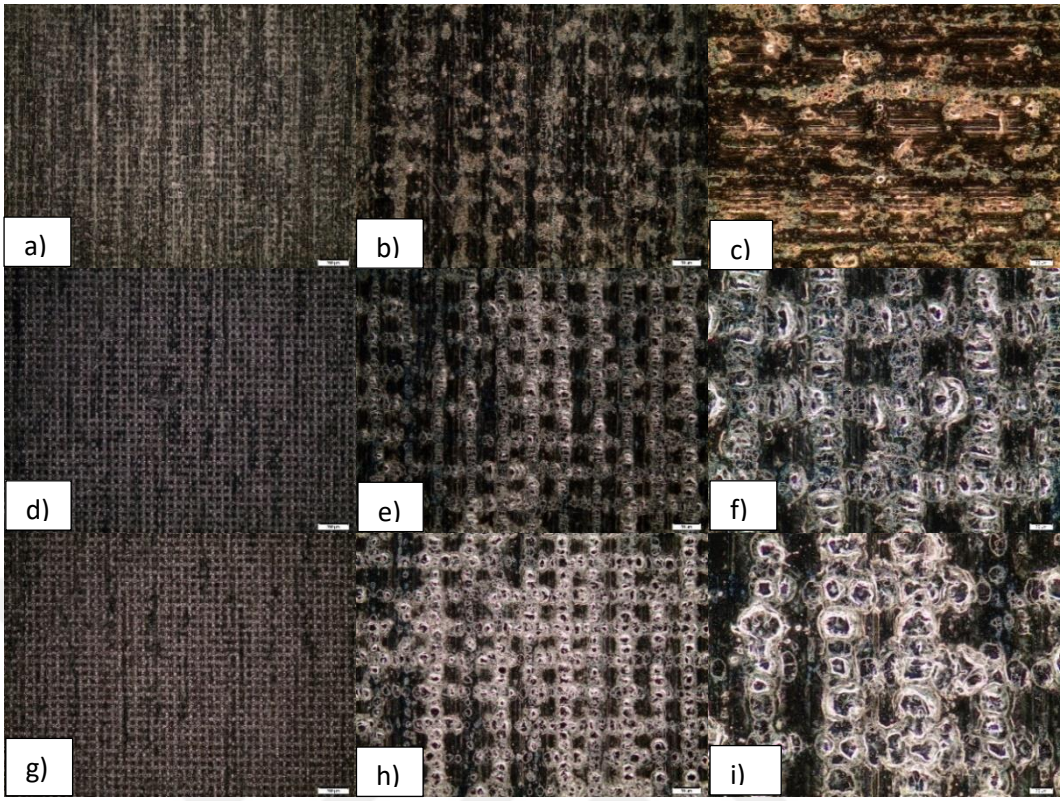
Şekil 3.7. Lazerle ablasyon edilmiş A4 (a-c), A5 (d-f), A7 (g-i) ve A8 (j-l) numunelerin mikroskop görüntüleri. Sol sıra (a, d, g ve j), orta sıra (b, e, h ve k) ve sağ sıra (c, f, i ve l) mikroskop görüntüleri sırasıyla 5x, 20x ve 50x büyütmeyi temsil eder. 5x (a, d, g ve j), 20x (b, e, h ve k) ve 50x (c, f, i ve l) sırasıyla 200, 50 ve 20 µm olarak ölçeklendi

Şekil 3.8'de A1 ve A2 kafes desenli numunelerin mikroskop resimleri gösterilmektedir. Şekil 3.8'den açık bir şekilde görülebileceği gibi, yüksek birikmiş lazer akısı (sırasıyla, 2252 ve 1351 mJ/cm^2) nedeniyle A1 ve A2 numunelerinin yüzeyinde periyodik hiyerarşik yapı oluşturulamamıştır. Yüksek lazer akısı ve düşük tarama hızı eriyen malzemenin lazer tarama çizgilerini tekrardan doldurmasına neden olmuştur [52]. Yüksek lazer akısı ve düşük tarama hızından dolayı A1 ve A2 numunelerinin yüzeyinde birikmiş yüksek lazer akısının bir sonucu olarak iki numunenin de yüzeyinde kaotik şekiller oluşmuştur.



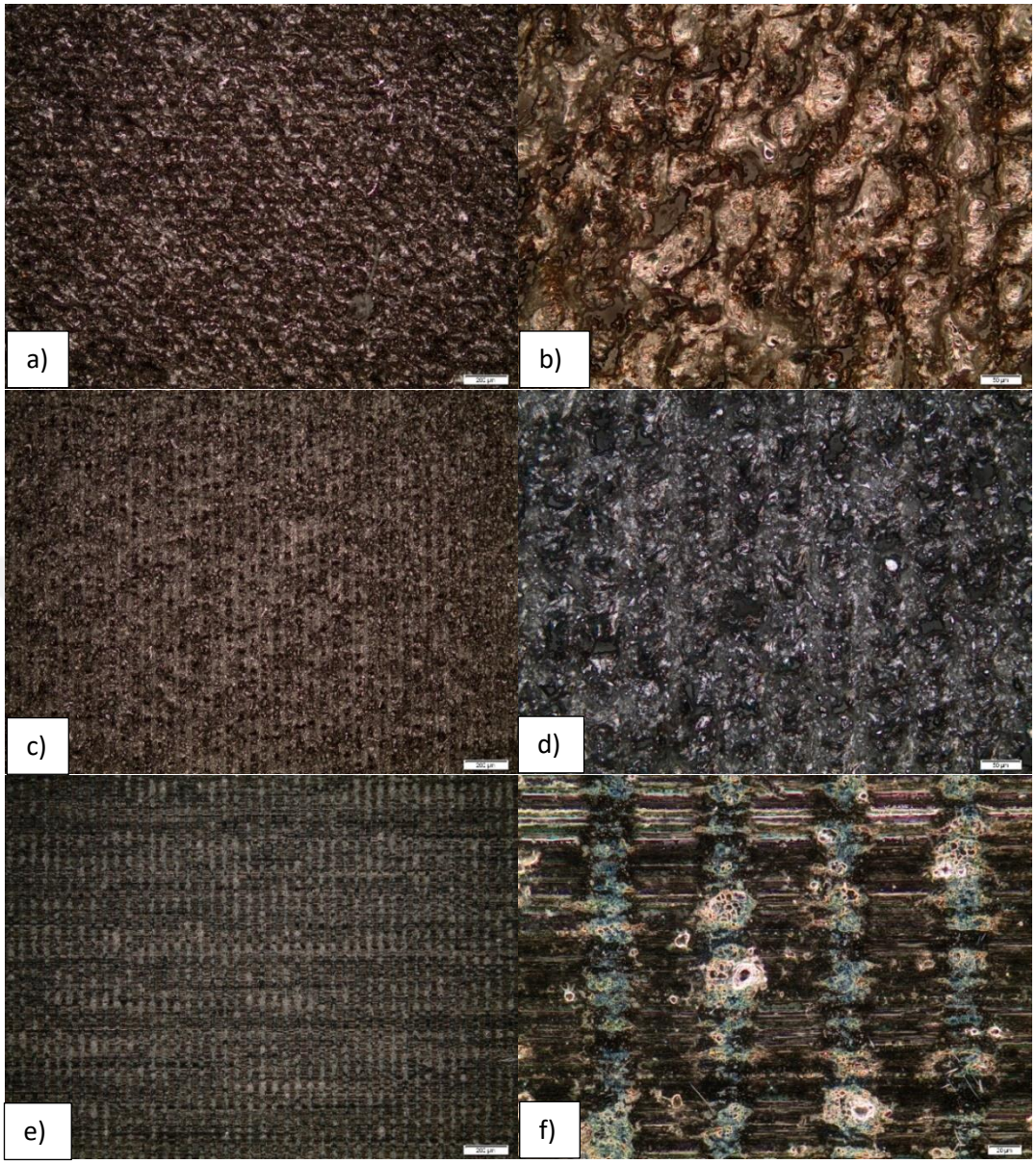
Şekil 3.8. Lazer ablasyona uğramış A1 (a) ve A2 (b) numunelerinin 5x mikroskop görüntüleri. Görüntüler 200 µm olarak ölçeklendi

A3, A6 ve A9 kafes desenli numunelerin mikroskop görüntüleri Şekil 3.9'da görülmektedir. A3, A6 ve A9 numunelerinin yüzeyinde hiyerarşik yapı oluşmasına rağmen su damlası temas açıları 150°'ye kadar ulaşamadı. Bu sonuç, lazer çıkış gücünün (10 W) AA-2024-T3 malzemesini ablasyon yapabilmek için yetersiz olmasından kaynaklanabilir. Literatüre göre süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için öncelikli olarak alüminyum alaşımın yüzeyinin eritilmesi ve ardından belirli bir süre (birkaç haftadan birkaç aya kadar değişebilir) ortam havasına maruz bırakılması gerekmektedir. Ancak, Şekil 3.9(b), (e) ve (h), A3, A6 ve A9 numunelerinin yüzeyine lazer atımlarının çarpmasına rağmen, lazer atımlarının temas ettiği bazı alanların erimediğini göstermektedir. A3, A6 ve A9 örneklerinin yüzeyinde lazerle ablasyon edilmiş bölgeler olmasına rağmen bu numuneler süperhidrofobik ya da lotus duruma ulaşmamıştır. Çünkü, işlenmemiş yüzey alanı lazer atımları ile işlenen yüzeye göre çok daha fazladır.



Şekil 3.9. Lazerle ablasyona uğramış A3 (a-c), A6 (d-f) ve A9 (g-i) numunelerinin mikroskop görüntüleri. Sol sıra (a, d ve g), orta sıra (b, e ve h) ve sağ sıra (c, f ve i) mikroskop görüntüleri sırasıyla 5x, 20x ve 50x büyütmeyi temsil eder. 5x (a, d ve g), 20x (b, e ve h) ve 50x (c, f ve i) sırasıyla 200, 50 ve 20 µm olarak ölçeklendi

Şekil 3.10, A1P, A2P ve A3P numunelerini mikroskop görüntülerini göstermektedir. Şekil 3.10(a) ve (b), A1P numunesinin yüzey topografyasında yüksek birikmiş lazer akısı nedeniyle A1 kafes desenli numunenin yüzey topografyasına benzer olduğunu göstermektedir. A1P numunesinin yüzeyinde de kaotik yapı oluşmuştur. A2P numunesini yüzeyinde oluşan yapılar yüksek birikmiş lazer akısı nedeniyle hiyerarşik yapılar oluşmaktan uzak ve kaotik yapıdadır. Diğer bir yandan hem lazer tarama hızının artması (1500 mm/s) hem de lazer gücünün azaltılmasıyla (10 W) beraber lazer tarama çizgileri Şekil 3.10(c) ve (d)'den açıkça görülebilmektedir. Ancak, A3P numunesinin yüzeyine çarpan lazer atımları numunenin yüzeyinde çok küçük bir bölgeyi ablasyon edebilmiştir. A3P numunesinin yüzeyindeki bazı bölgelerde lazer atımları çarpmasına rağmen ablasyon işlemi gerçekleşmemiştir. Bu sonuç, 10 W lazer çıkış gücü ile ablasyon edilmiş A3, A6 ve A9 kafes desenli numuneler ile uyuşmaktadır.



Şekil 3.10. A1P (a, b), A2P (c, d) ve A3P (e, f) numunelerinin mikroskop görüntüleri. Numunelerin yüzeyi paralel çizgiler şeklinde tarandı. (a), (c) ve (e), (b) ve (d) ve (f) görüntüleri sırasıyla 200, 50 ve 20 µm olarak ölçeklendi

3.4. Lazer ile İşlenen Yüzeylerin Pürüzlülük Değişimleri

Tablo 3.1, lazerle ablasyon edilmiş AA2024-T3 alüminyum alaşımlarının yüzey pürüzlülük parametrelerini (Ortalama Pürüzlülük (Ra) ve Ortalama Sapma (Sa)) göstermektedir. A1 numunesinin yüzey pürüzlülüğü en düşüktür çünkü yüksek lazer akısı erimiş malzemenin lazer tarama çizgilerini yeniden doldurmasına neden olmuştur. Böylece A1 numunesinin yüzey pürüzlülüğü en düşük olarak ölçülmüştür. Düşük lazer akısı olması durumunda, erimiş malzemelerin hızlı bir şekilde katılaşması,

numunelerin yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olmuştur. Read ve diğerleri (2015), lazer gücü ve tarama hızının pürüzlülük üzerindeki etkisini incelemiş ve AlSi10Mg alaşımının seçici lazer eritmesinde de benzer durumun gözlendiği bildirmiştir [64].

Tablo 3.1. A1-A9 ve A1P-A3P AA2024-T3 numunelerinin yüzey pürüzlülük parametreleri. A1-A9 numuneleri kafes desenine ve A1P-A3P paralel çizgi desenine göre lazer ablasyona tabi tutuldu

Numune	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Ra (nm)	778	859,3	971,1	898,2	837,3	1328	1027	1134	1293
Sa (nm)	803	883,1	1106	914,5	889,2	1438	1062	1224	1351
Numune	A1P	A2P	A3P						
Ra (nm)	826,7	956,8	970						
Sa (nm)	847,3	1023	1156						

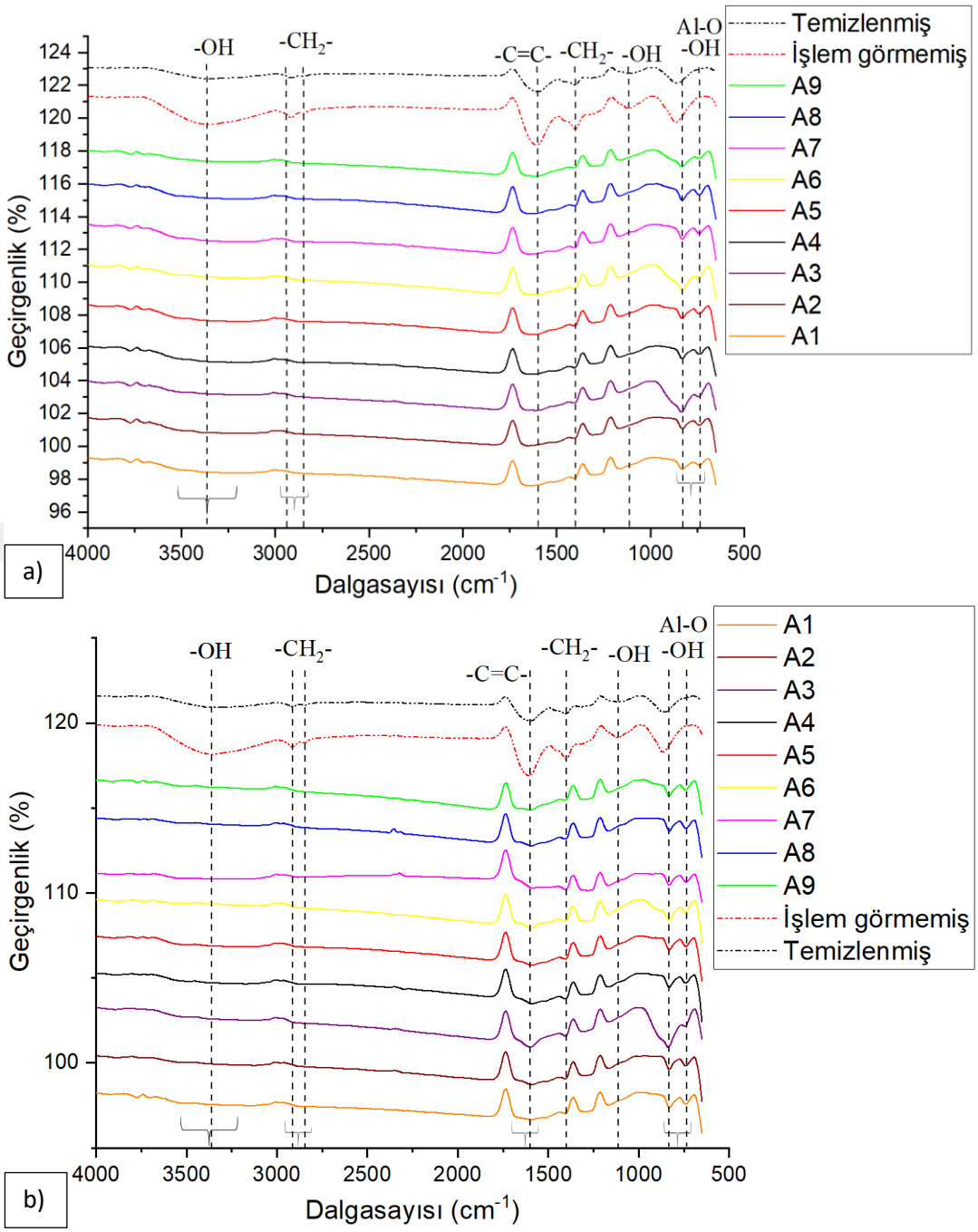
A1P, A2P ve A3P numuneleri sırasıyla A1, A2 ve A3 lazer parametrelerine göre ablasyona uğratılırken kafes desen yerine birbirine paralel çizgiler şeklinde işlendi. Tablo 3.1'den görülebildiği gibi, paralel desenli numunelerin yüzey pürüzlülüğü aynı lazer parametrelerine göre işlenmiş kafes desenli numunelerden daha fazladır çünkü, kafes desenli numuneler daha yüksek lazer akısına maruz kaldıkları için yüzey pürüzlülükleri paralel desenli numunelere göre daha düşüktür.

3.5. Yüzeyin Kimyasal (FTIR-ATR, XPS) Durumunun İncelenmesi

Lazer ablasyondan sonra AA2024-T3 numunelerin zaman içindeki ıslanabilirlik değişimlerini açıklamak için numunelerin yüzey kimyasal analizleri gerçekleştirildi. Çünkü, lazer ablasyondan sonra numunelerin yüzey morfolojisi aynı kalmasına rağmen temas açıları zaman içinde artmıştır. Bu durum, işlem görmüş numunelerin yüzeyinde kimyasal bir değişimin olduğuna işaret etmektedir. Bu sebeple, kimyasal değişimin anlaşılması için tüm numunelerin FTIR-ATR ve XPS ölçümleri gerçekleştirildi.

Şekil 3.11, işlem görmemiş, yüzeyi İPA alkol ile temizlenmiş ve A1-A9 lazer parametrelerine göre ablasyon edilmiş numunelerin lazer ablasyondan hemen sonraki ve 49. günde alınan FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Şekil 3.11(a)'de işlem görmemiş, yüzeyi izopropil alkol (İPA) ile temizlenmiş ve A1-A9 numunelerinin lazer ablasyon yapıldıktan sonra aynı gün içinde alınan FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Tüm numuneler lazer ablasyondan önce malzeme yüzeylerinde üretimden ve ortamdan kaynaklı oluşabilecek kirliklerden temizlenmesi amacıyla İPA alkol İşlem temizlenmiştir. İşlem görmemiş numunenin yüzeyi İPA ile temizlendikten sonra yüzeydeki organik kirliliklerin (-OH, $-CH_2-$, C=C gibi) pik şiddetinde bir miktar azalma meydana gelmiştir. Bu durum, İPA'ün yüzeydeki organik kirlikleri az da olsa temizlediğini göstermektedir. İşlem görmemiş ve temizlenmiş numune yaklaşık olarak 3350 cm^{-1} civarındaki -OH hidrofilik (polar) gruplarının yüzeyde yoğun bir şekilde varlığından dolayı hidrofiliktir. İşlem görmemiş numune uzun süre ortam havasına maruz kaldığı için yaklaşık olarak 1410 cm^{-1} ($-CH_3$), 1600 cm^{-1} (-C=C-) ve 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} ($-CH_2$) bandındaki hidrokarbon grupları malzeme yüzeyine tutunmuştur [60, 62, 63, 65]. Ancak, lazer ablasyondan hemen sonra tüm numunelerin (A1-A9) yüzeylerinde hidrokarbon grupları yüzeyden uzaklaşmıştır. Ayrıca, yaklaşık 3350 cm^{-1} bandındaki polar -OH grupları da yüzeyde yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Lazer ablasyondan sonra tüm numunelerin yüzeylerinde yaklaşık 740 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} bantlarında metal oksit oluşmuştur.

Lazer yüzey işleme, alüminyumun yüzeyinden organik kirlilikleri temizlemek açısından oldukça efektif bir işlemdir. İzopropil alkol ile temizlenen numunenin yüzeyindeki organik bileşiklerin pik yoğunluğunda azalma meydana gelmesine rağmen organik bileşik yüzeyden tamamen temizlenememiştir. Lazer yüzey ablasyondan hemen sonra, hem apolar bileşiklerin yüzeyde azalması (böylece numunelerin yüzey enerjisi artar) hem de oluşturulan yüzey morfolojisi numunelerin ıslanabilirlik karakteristiğini etkiler ve böylece yeni lazerle ablasyona uğratılmış numuneler hidrofilik veya hatta süper hidrofilik yüzey özellikleri gösterir.

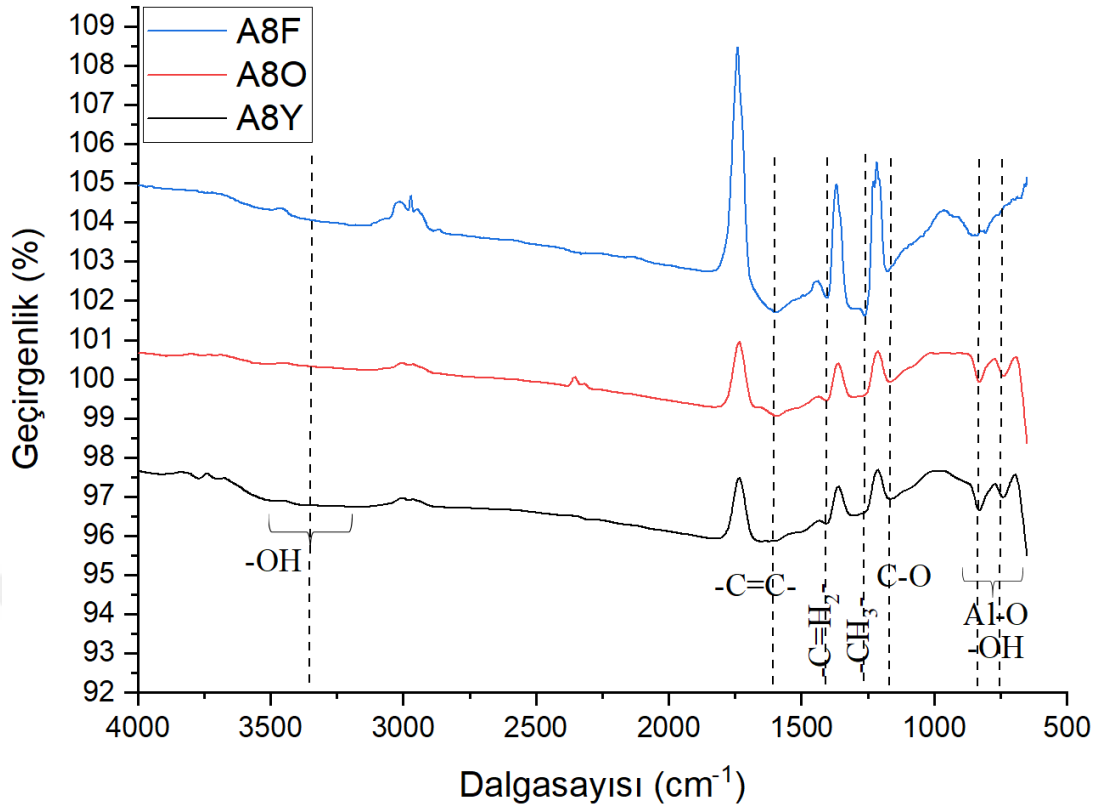


Şekil 3.11. İşlem görmemiş, yüzeyi İPA ile temizlenmiş ve A1-A9 numunelerinin lazer ablasyon yapıldıktan sonra aynı gün içinde alınan FTIR-ATR spektrumları (a) ve lazer ablasyondan sonra 49 gün ortam havasından depolanmış numunelerin FTIR-ATR spektrumları (b)

Lazer ablasyondan sonra numuneler ortam havasında bekletilmiştir. Numunelerin ortam havasında bekletildikten sonra 49. günde alınan FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.11(b)'de gösterilmektedir. Numunelerin 49. gündeki FTIR-ATR spektrumlarına göre özellikle 3350 cm^{-1} civarındaki -OH polar grubunun varlığı numunelerin yüzeylerinde azalmıştır. Ayrıca, yaklaşık 1600 cm^{-1} bandında hidrofobik -C=C- grubu

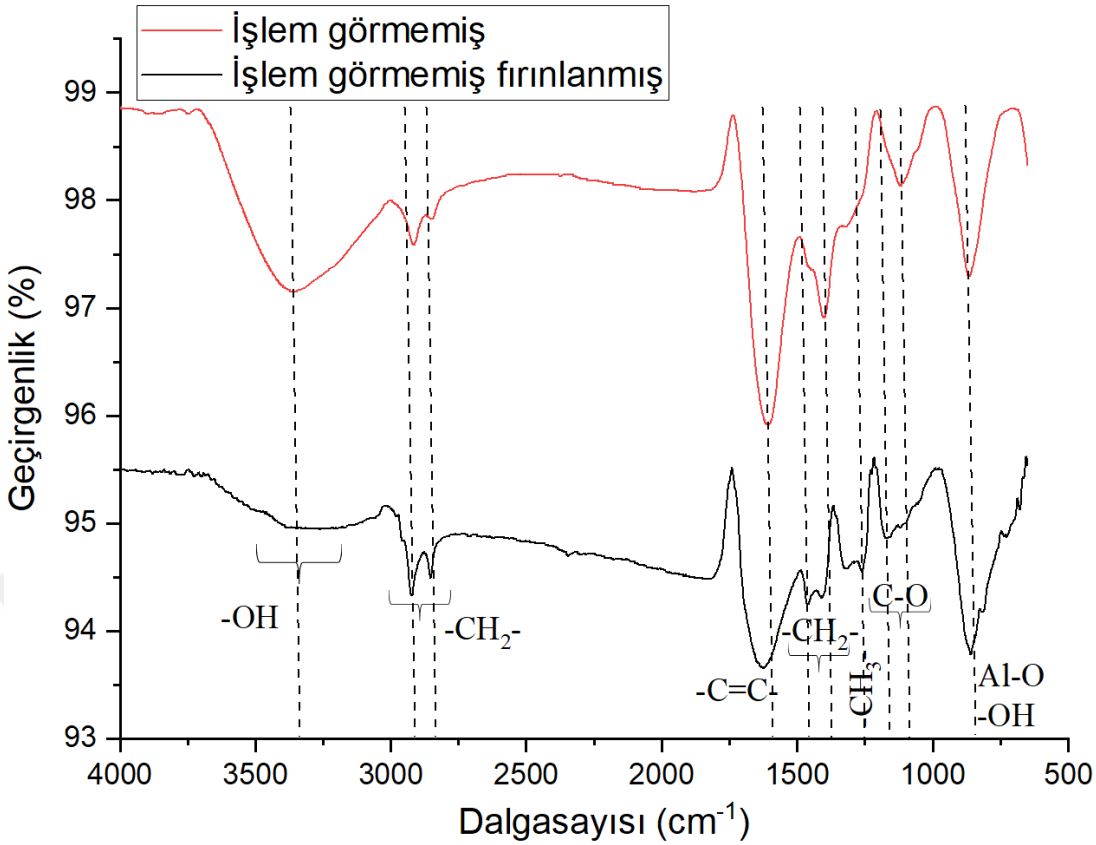
ya da C=O (daha az hidrofilik) gurubu da yüzeye tutunmuştur. Numunelerin ortam havasında bekletilmesi sonucu polar -OH grubunun yüzeyden uzaklaşması ve apolar C=C grubunun yüzeye tutunması numunelerin ıslanabilirliğinin süper-hidrofilikten hidrofobikliğe hatta süper-hidrofobikliğe geçiş yapmasının temel nedeni olduğu sonucuna varılabilir.

Metal alaşımların lazer ablasyondan sonra lotus etkisi kazanması için ortam havasında birkaç haftadan birkaç aya sürebilecek bir aralıkta depolanması gereklidir. Lazer ablasyondan sonraki depolama süresinin uzun olması lazer ablasyon işleminin sanayine ve geniş ölçekte uygulanmasının önündeki en büyük engellerden biridir. Lazer ablasyondan sonraki depolanma süresini azaltmak için fırında tavlama işlemi yapılabilmektedir. Burada en kritik nokta tavlama sıcaklığı ve süresidir. Bu tez çalışmasında tüm AA2024-T3 alaşımı numuneler için 200 °C fırın sıcaklığı ve 2 saat tavlama süresi seçilmiştir. Şekil 3.12'de, lazerle yeni ablasyon edilmiş (A8Y), lazer ablasyondan sonra 49 gün ortam havasında depolanmış (A8O) ve lazer ablasyondan sonra fırında tavlanmış (A8F) numunelerin FTIR-ATR spektrumları gösterilmektedir. A8 numunesi, lazer ablasyondan sonra ortam havasında depolanan tüm numuneler arasında en kısa sürede (28 gün) süper-hidrofobik ve süper-hidrofobik olduktan yaklaşık bir hafta sonra (35. gün) lotus etkisi kazandığı için referans olarak seçilmiştir. FTIR-ATR spektrumlarına A8Y numunesi hem yoğun -OH grubunun malzeme yüzeyinde varlığı hem de C-C(H) gruplarının yüzeyden büyük oranda gitmesi nedeniyle süper-hidrofiliktir. Ancak, lotus etkisi gösteren A8O ve A8F numunelerini yüzeylerinde hem hidrofilik -OH grubu yok olmuştur hem de yaklaşık 1600 cm^{-1}'deki -C=C- grubu ve 1410 cm^{-1}'daki -CH_2 apolar fonksiyonel gruplar da numunelerin yüzeyine tutunmuştur. Fırında tavlanan A8F numunesinin yüzeyinde yaklaşık 1260 cm^{-1}'deki -CH_3 apolar grubu ortam havasında bekletilmiş A8O numunesinden farklıdır. Literatürde elde edilen verilere göre eğer A8O numunesi de daha uzun bir süre ortam havasında bekletilirse benzer bir spektrum oluşacaktır. Çünkü metal malzemelerin ortam havasında bekletilmesi sonucu belirli bir doyum noktasına kadar ortamdaki organik bileşikler malzemenin yüzeyine tutunmaktadır. Bu sebeple, daha uzun bir depolanma sonucunda A8O numunesinin yüzeyinde benzer bir spektrum oluşacağı çıkarımı yapılabilir.



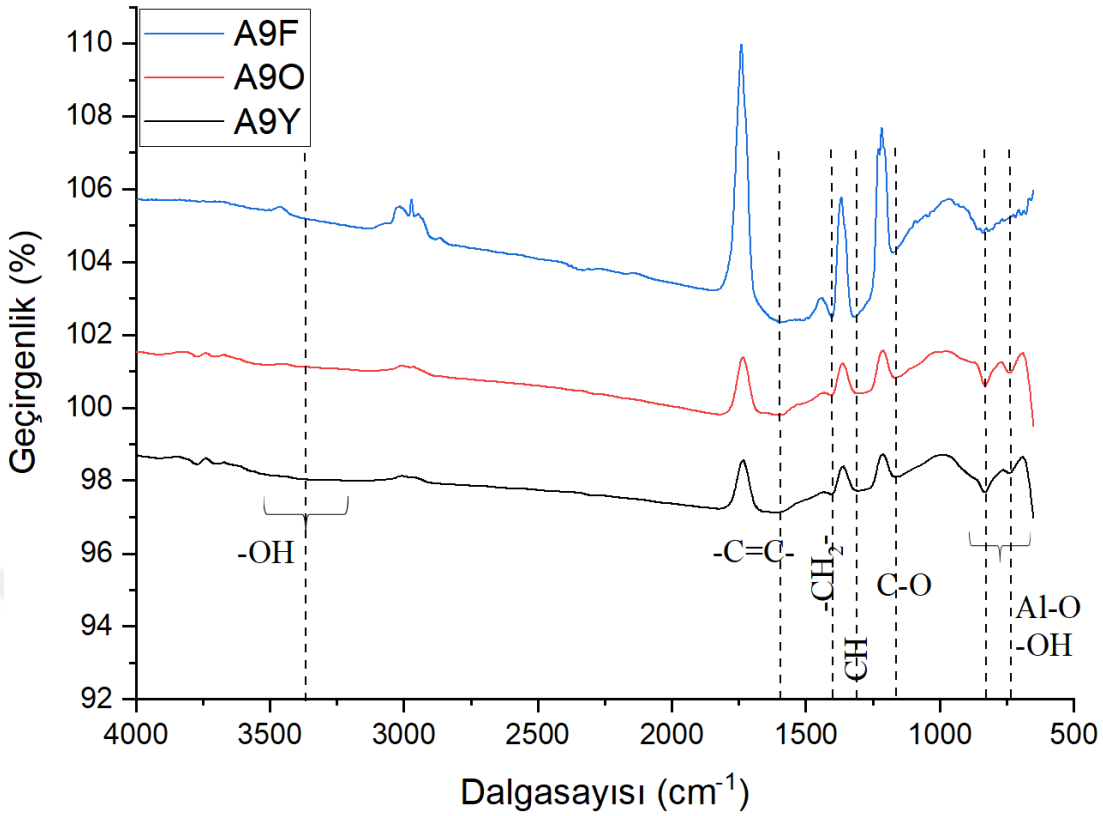
Şekil 3.12. Lazerle yeni ablasyon edilmiş (A8Y), lazer ablasyondan sonra 49 gün ortam havasında depolanmış (A8O) ve lazer ablasyondan sonra fırında tavlanmış (A8F) numunelerin FTIR-ATR spektrumları

Şekil 3.13'de işlem görmemiş ve işlem görmemiş numunenin fırında tavlanması sonucu malzemelerin yüzey kimyasal durumlarını incelemek için FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Fırında tavlama sonucunda işlem görmemiş numune yüzeyinde polar -OH grubunda bir miktar azalma olmuştur. Ancak, numunenin yüzeyinde hala oldukça yoğun bir şekilde varlığını sürdürmektedir. Ayrıca, 2850 ve 2920 cm^{-1}'deki $-CH_2-$ pik yoğunluğunda da bir miktar artış vardır. Yaklaşık olarak 1600 (C=C) ve 1410 (CH_2) cm^{-1} bandında tavlanmış ve tavlanmamış her iki numunede de benzer spektrum mevcuttur. İki numune arasındaki temel fark ise, tavlanmış numune yüzeyinde yaklaşık 1260 (CH_3) ve 1460 (CH_2) cm^{-1}'deki piklerin ortaya çıkmasıdır. Sonuç olarak, fırında tavlama işleminden sonra işlem görmemiş AA-2024-T3 numunesinin yüzeyinde apolar hidrokarbon gruplarının yoğunluğunda artış meydana gelmiştir. Apolar fonksiyonel gruplar hidrofobikliğe neden olduğu için fırında tavlama işlemi lotus etkisine sahip yüzeyler elde etmek için uygun bir yöntem olabilir.



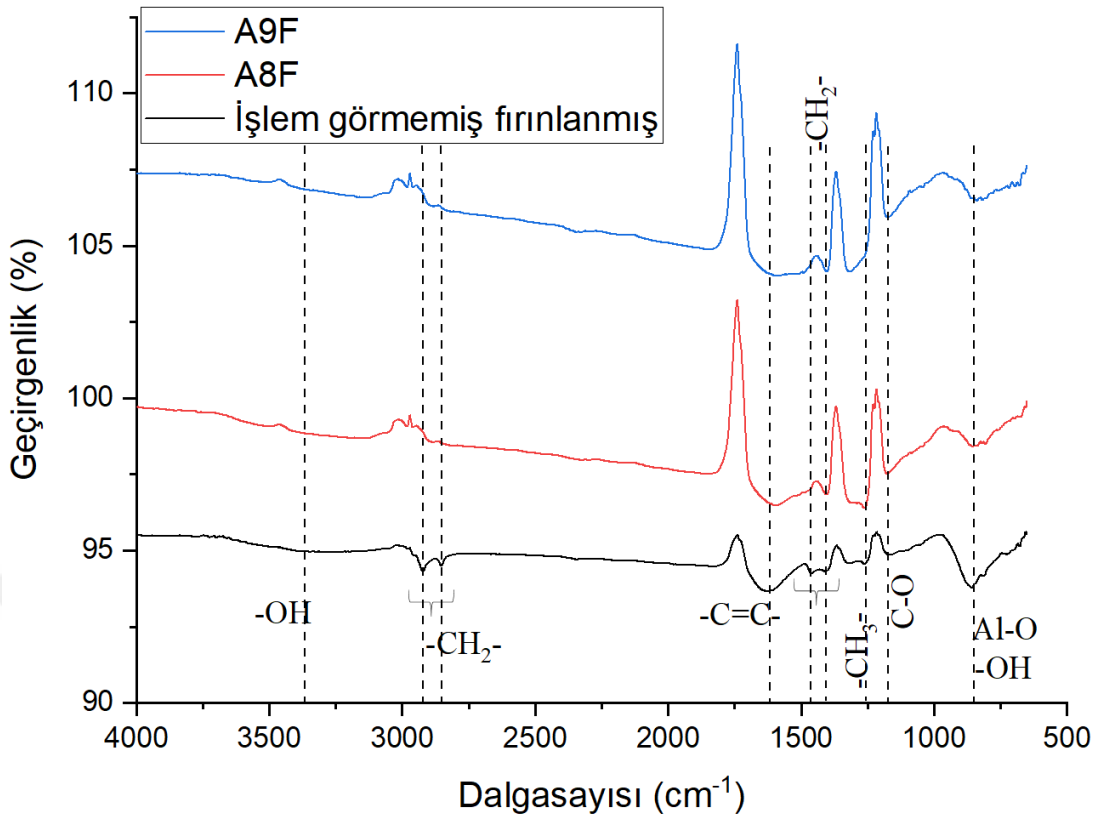
Şekil 3.13. İşlem görmemiş ve işlem görmemiş fırında tavlanmış numunelerin FTIR-ATR spektrumları

Ortam havasında depolanan A9 numunesinin su temas açısı lazer ablasyondan sonraki 21. günde yaklaşık 106°'ye kadar çıkmış ancak sonraki süreç boyunca 1-2° dışında artış göstermemiştir. Lazer ablasyondan sonra uygulanan fırında tavlama işleminin A9 numunesinin su temas açısı üzerinde nasıl bir etki yapacağını incelenmek için A9 numunesi de lazer ablasyondan sonra fırında tavlanmıştır. Fırında tavlama işlemi sonunda A9F numunesinden üç farklı noktadan alınan su temas açısı yaklaşık olarak 108° gibi bir değerde çıkmıştır. Buradan yola çıkarak fırında tek başına tavlama işleminin su temas açısının artmasında fazladan bir rolü olmadığı sonucuna varılabilir. Şekil 3.14'de karşılaştırma yapmak amacıyla lazerle yeni ablasyon edilmiş (A9Y), lazer ablasyondan sonra 49 gün ortam havasında depolanmış (A9O) ve lazer ablasyondan sonra fırında tavlanmış (A9F) numunelerin FTIR-ATR spektrumları gösterilmektedir. Şekil 3.14'den açıkça görüldüğü üzere ortam havasında bekletilmiş A9O ve fırında tavlanmış A9F numuneleri oldukça benzer spektrum göstermiştir.



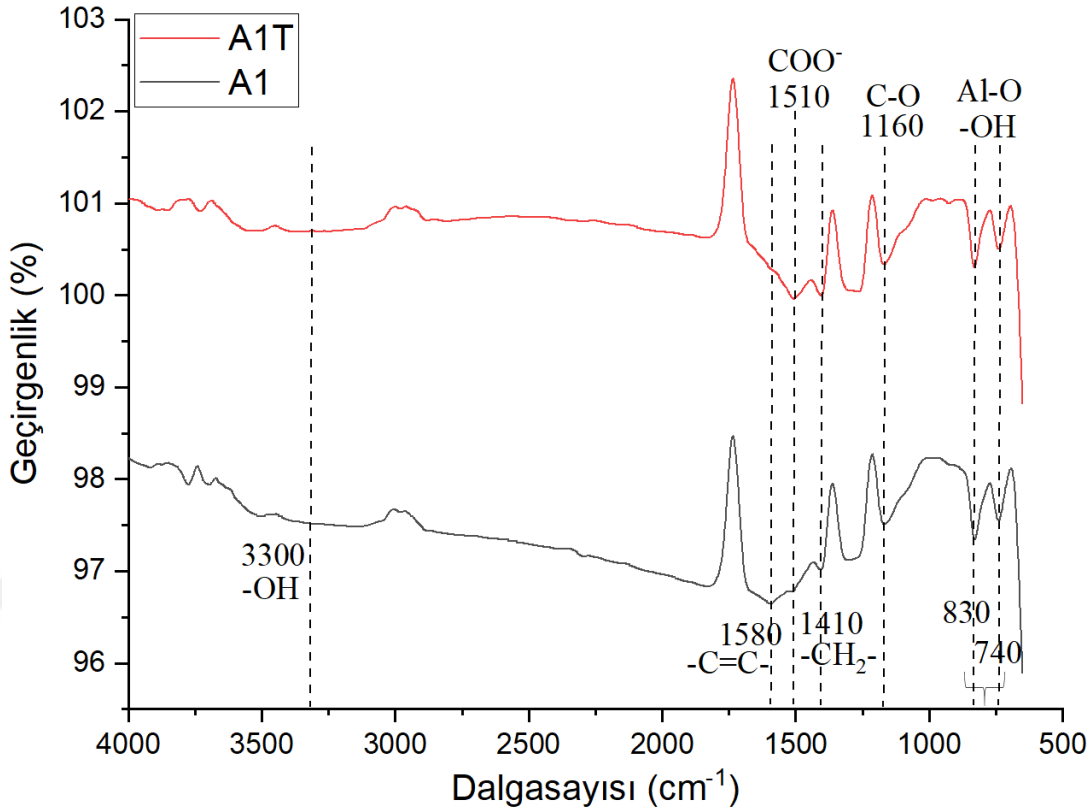
Şekil 3.14. Lazerle yeni ablasyon edilmiş (A9Y), lazer ablasyondan sonra 49 gün ortam havasında depolanmış (A9O) ve lazer ablasyondan sonra fırında tavlanmış (A9F) numunelerin FTIR-ATR spektrumları

Şekil 3.15, karşılaştırma yapmak amacıyla fırında tavlanmış (işlem görmemiş, A8F ve A9F) numunelerinin FTIR-ATR spektrumları göstermektedir. Fırınlanmış tüm numuneler yaklaşık olarak 1170 (C-O), 1410 (CH_2), 1600 (C=C) cm^{-1}'de benzer spektrumlar göstermiştir. Su temas açısı ve kayma açılarına göre A8F numunesi lotus etkisi gösterirken A9F numunesi yaklaşık 108° su temas açısı göstermiştir. A8F ve A9F numunelerinin FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde A8F numunesinde 1600 (C=C) cm^{-1}'deki pik yoğunluğu daha yoğundur. Ek olarak, A8F numunesinde 1260 (CH_3) cm^{-1}'de de farklı bir pik ortaya çıkmıştır. Muhakkak ki sadece yüzey kimyası her iki numunenin ıslanabilirlik değişimini açıklamak için yeterli bir veri değildir. Çünkü, farklı lazer parametrelerine göre ablasyon edilmiş A8F ve A9F numunelerinin yüzeyinde birbirinden farklı bir topografya oluşmuştur. Buradan da, lazer ablasyondan sonra malzeme yüzeyinde oluşturulan topografyanın da oldukça önemli bir parametre olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 3.15. Fırında tavlanmış; işlem görmemiş, A8 ve A9 numunelerin FTIR-ATR spektrumları

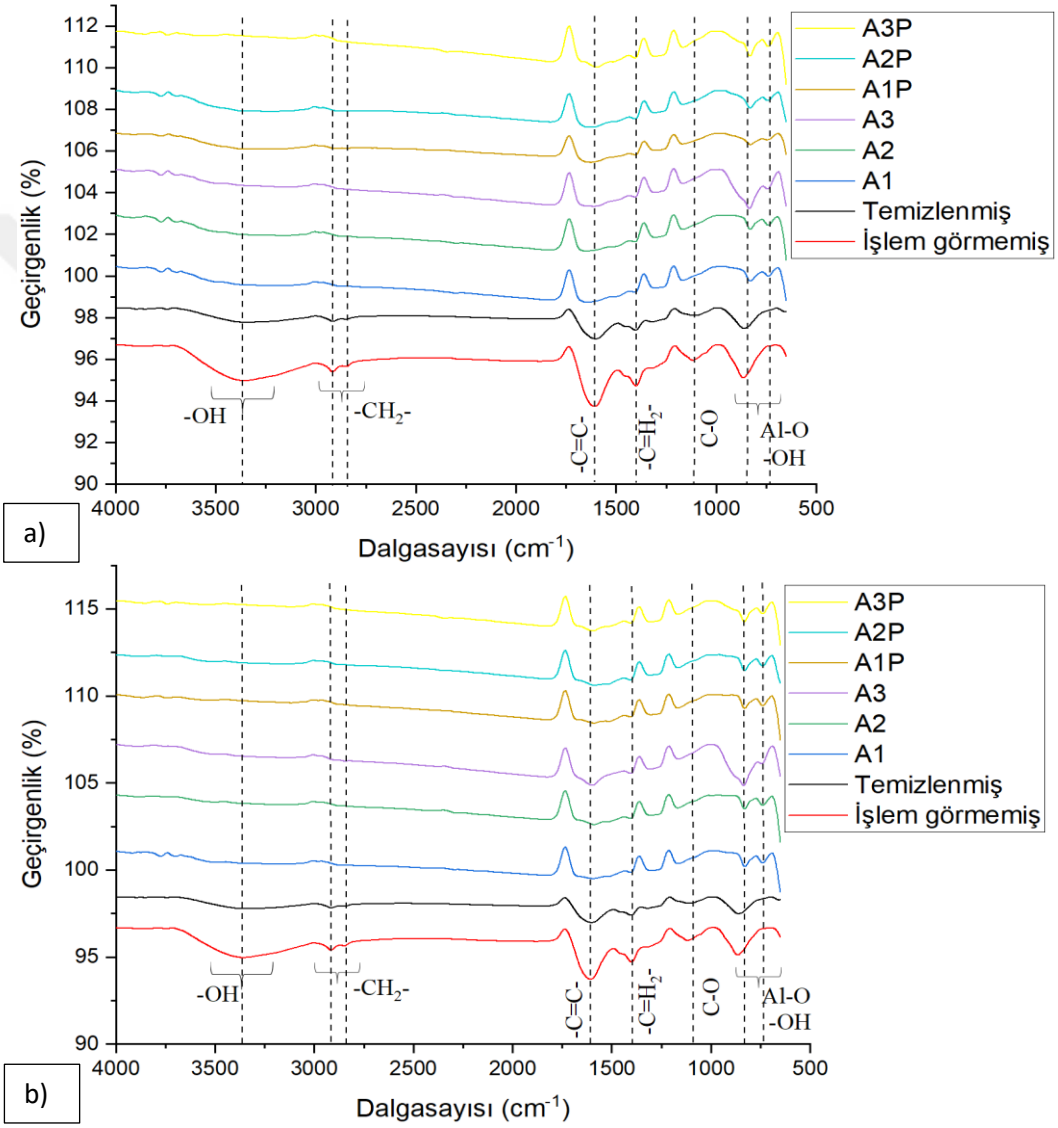
A1 lazer parametrelerine göre ablasyon edilmiş iki numuneden biri ortam havasında (A1) diğeri ise ağzı kapalı plastik bir torbada (A1T) depolanmıştır. Bu numunelerin yüzey kimyasal durumlarının incelenmesi amacıyla lazer ablasyondan sonraki 49. günde FTIR-ATR spektrumları alınmıştır. Şekil 3.16'da A1 ve A1T numuneleri ait FTIR-ATR spektrumları gösterilmektedir. A1 numunesi 49. günde yaklaşık 117° su temas açısına sahipken su damlası A1T numunesinin yüzeyine temas ettikten sonra tamamen yüzeye yayıldığı için herhangi bir su temas açısı ölçülememiştir. A1 numunesinde A1T numunesinden farklı olarak yaklaşık 1580 cm^{-1} bandında C=C ya da C-O grubu vardır. Ayrıca, yaklaşık 1580 cm-1 bandında A1T numunesinin yüzeyinde karboksilat (COO^-) tespit edilmiştir [67]. İşlem görmemiş fırınlanmış, A8F ve A9F numunelerinin diğer spektrum pikleri oldukça benzerdir. Buradan yola çıkarak, A1 numunesinin su temas açısının daha yüksek olmasını yüzeyde bulunan C=C ya da C-O pikinin varlığına bağlanabilir.



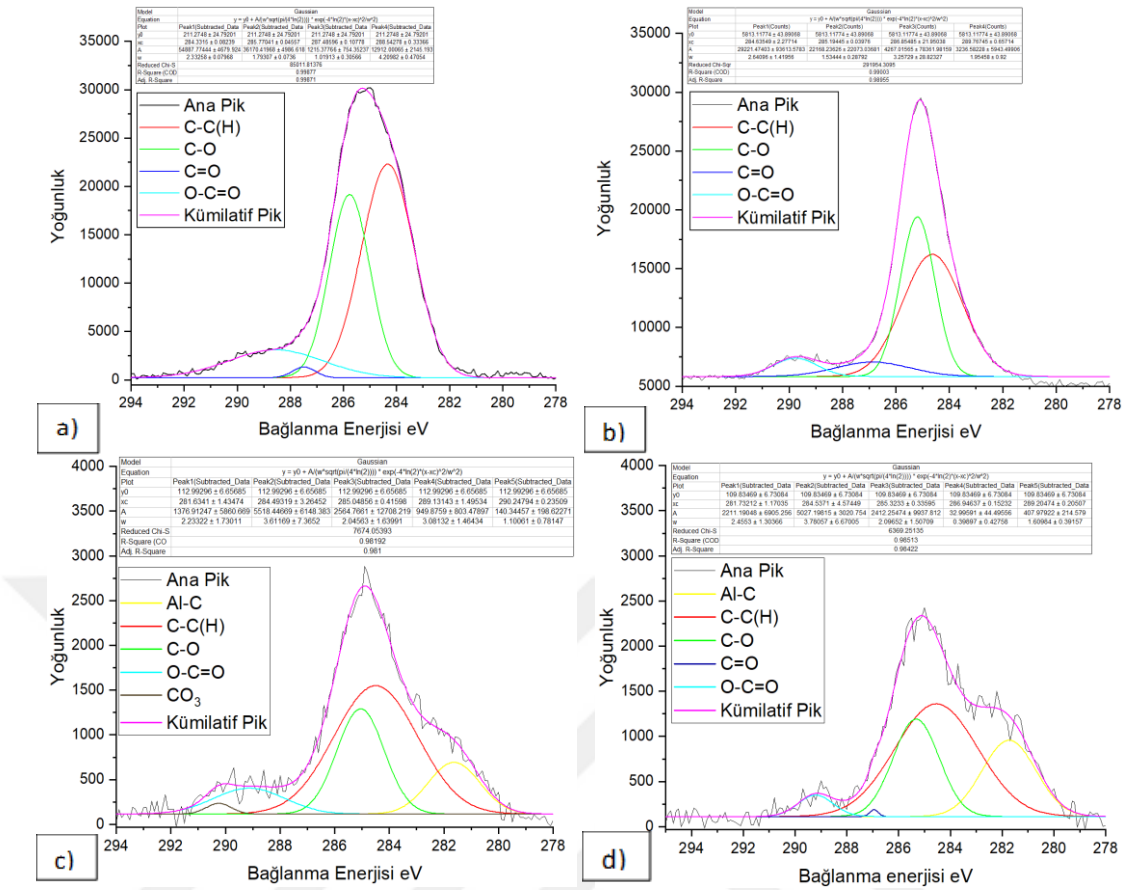
Şekil 3.16. Lazer ablasyondan sonra 49 gün boyunca ortam havasında (A1) ve plastik bir torbada (A1T) depolanan numunelerin FTIR-ATR spektrumları

Lazerle oluşturulan yüzey deseninin AA2024-T3 alüminyum alaşımlarının ıslanabilirlik değişimleri üzerindeki etkilerini incelemek için numunelerin yüzeyinde hem kafes yapısı hem de çizgi (paralel) yapısı oluşturuldu. Kafes desene göre ablasyon edilmiş numuneler A1, A2 ve A3 olarak adlandırılırken çizgi desene göre ablasyon edilen numuneler A1P, A2P ve A3P olarak adlandırılmaktadır. A1 ve A1P numuneleri aynı lazer parametrelerine göre işlem görürken A1P numunesinin yüzeyi tek seferde lazer ile tarandığı A1 numunesinin yarısı kadar birikmiş lazer akısına maruz kalmıştır. Aynı süreç, A2-A2P ve A3-A3P numuneleri içinde gerçekleştirilmiştir. A1, A2, A3, A1P, A2P ve A3P numunelerine ait lazer ablasyondan hemen sonraki FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.17(a)'da gösterilirken lazer ablasyondan sonraki 49. günde alınan FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.17(b)'de gösterilmektedir. Ayrıca, yüzey kimyasal durumlarındaki değişimin karşılaştırması amacıyla işlem görmemiş ve yüzeyi İPA ile temizlenmiş numunelerin FTIR-ATR spektrumları da eklenmiştir. Lazer ablasyondan hemen sonra alınan FTIR-ATR spektrumlarına göre diğer numunelerden farklı olarak A3 ve A3P numunelerinde yaklaşık olarak 1600 cm^{-1} bandında -C=C- piki görünmektedir. A3 numunesinin ilk gün alınan su temas açısı 42° iken A3P

numunesininki 74°'dir. Diğer numunelerde su yüzeye tamamen yayıldığı için herhangi bir su temas açısı ölçülememiştir. Yüzeydeki -C=C- apolar grubunun varlığı A3 ve A3P numunelerinin su temas açısının artmasına neden olmuş olabilir. Ayrıca, A3P numunesindeki -C=C- pikinin şiddeti A3 numunesine göre daha fazladır. A3P numunesinin su temas açısının A3 numunesine kıyasla daha yüksek olmasının nedeni olarak -C=C- pik şiddetinin daha yoğun olması gösterilebilir.



Şekil 3.17. İşlem görmemiş, temizlenmiş ve A1, A2, A3, A1P, A2P ve A3P numunelerinin lazer ablasyon yapıldıktan hemen sonraki FTIR-ATR spektrumları (a) ve İşlem görmemiş, temizlenmiş ve A1, A2, A3, A1P, A2P ve A3P numunelerinin lazer ablasyon yapıldıktan 49 gün sonraki FTIR-ATR spektrumları (b)



Şekil 3.18. A0 (İşlem görmemiş (a)), A8Y (Yeni ablasyon edilmiş (b)), A8P (Plastik torbada depolanmış (c)) ve A8Z (Ortam havasında depolanmış (d)) numunelerinin C 1s high resolution analizi

Islanabilirlik ölçümü yapmak için malzemelerin genel olarak su temas açısı ve kayma açısı alınır. Malzemelerin su temas açısı ya da kayma açısını belirleyen ana faktörlerden biri de malzemenin yüzey kimyasal durumudur. XPS tekniği malzemelerin yüzeyinde yaklaşık 10 nm kalınlığındaki bölgede hassas bir şekilde element analizi yapmaktadır. Bu düşük derinlik analizi ve hassasiyet XPS analizini dünyada kabul gören bir yöntem yapmaktadır. Bu sebeple, bu tez çalışmasında AA2024-T3 numunelerin yüzey kimyasal durumları XPS ile analiz edilmiştir. XPS ile C 1s ve O 1s piklerinin high resolution yapılarak Karbon (C) ve Oksijenin (O) hangi elementler ile bağ yaptığı tespit edilmiştir.

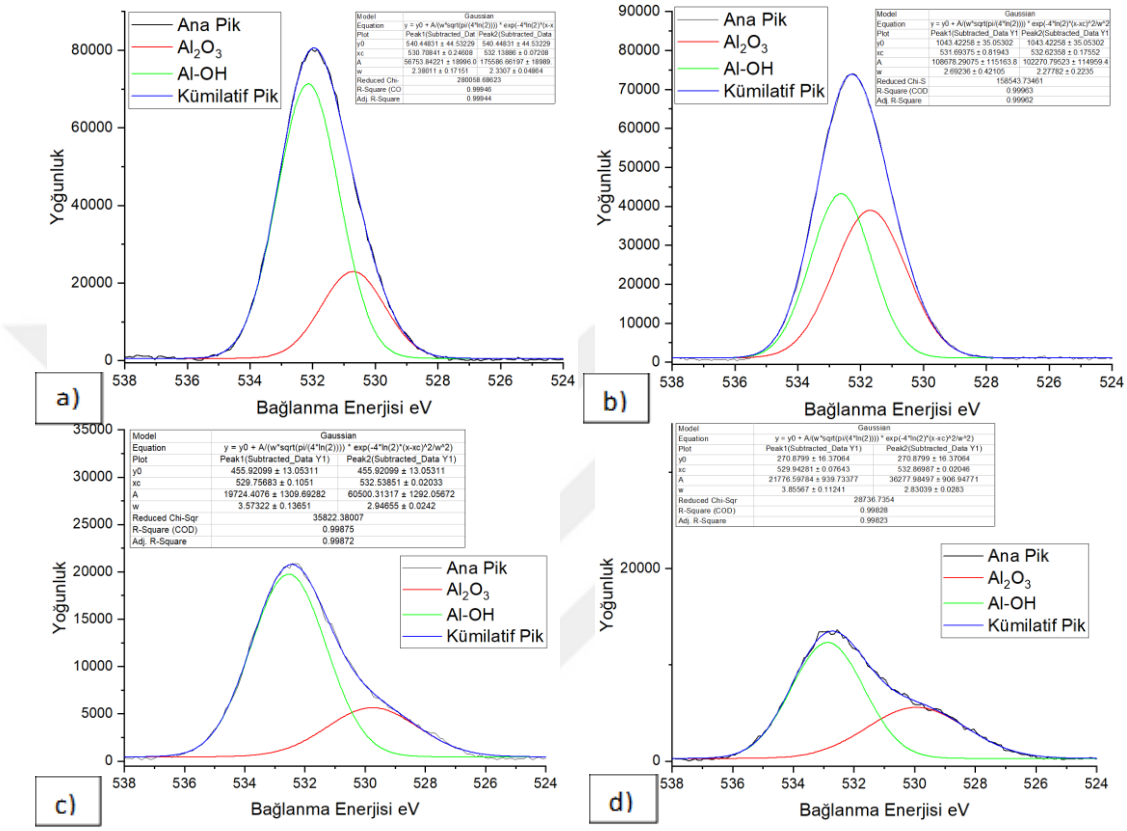
Şekil 3.18.'de A0 (a), A8Y(b), A8P (c) ve A8Z (d) numunelerinin XPS C 1s high resolution analizleri verilmektedir. High resolution analizleri ile C (Karbon) elementinin hangi elementlerle bağ yaptığı tespit edilebilmektedir. C 1s piki, A0 ve A8 numuneleri için dört bileşene ayrılmıştır. Hidrokarbon bileşeni (C-C(H)) 284.7

civarındadır. Diğer üç C-O, C=O ve O-C=O fonksiyonel grupları sırasıyla 285.6, 287.5 ve 289.6 eV civarında konumludur. Genellikle bu üç fonksiyonel grup yüksek polarite nedeniyle hidrofilik olarak görülürken C-C(H) fonksiyonel grubu apolar olarak görülür ve hidrofobikliğe neden olduğu varsayılır [33]. C 1s piki, A8P ve A8Z numuneleri için dört ana bileşene ayrılmıştır. 282-283 eV aralığında Al-C [66] ve 284.7 eV civarında da C-C(H) hidrokarbon bileşeni vardır. Diğer iki C-O ve O-C=O fonksiyonel grupları sırasıyla, 285.6 ve 289.6 eV civarında konumludur. Ayrıca, A8P numunesinde 290.2 eV civarında CO_3 ve A8Z numunesinde 287.5 eV civarında C=O fonksiyonel grupları mevcuttur.

İşlenmemiş numunedeki C-C(H) oranı yüksek iken numune lazer ile işlendikten sonra yüzeyi (A8Y) temizlenmiş C-C(H) bağında azalma görünmektedir ve numune yüzeyindeki oksitlenmeye bağlı olarak C-O bağının şiddeti artmış, yüzey hidrofilik özellik göstermektedir. FTIR grafiklerinde C=O bant şiddeti azalma görülmesine rağmen yeni işlenen numune (A8Y) spektrumunda C=O bant şiddetinin işlenmemiş numuneye oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçta A8Y numune yüzeyinin hidrofilik özellik göstermesini desteklemektedir. Aynı lazer parametreleri ile işlenen numuneler farklı ortamlarda (A8P ve A8Z) zamanla yaşlandırıldıklarında yüzeyde yeni Al-C bağlarının oluştuğu görülmektedir. Numune saklama poşeti (A8P) ve atmosferik ortamda yaşlandırılan (A8Z) yüzeylerde C-C(H) bağlarının pikleri yakın şiddetlerde olmasına rağmen Al-C oranlarındaki farkın yüzey ıslanabilirliğindeki farkı oluşturduğu düşünülmektedir. Poşette yaşlandırılan numunenin C=O bağındaki fazlalığında temas açısının düşük olmasında etkili olduğunu kanıtlamaktadır.

Şekil 3.19'da A0 (a), A8Y(b), A8P (c) ve A8Z (d) numunelerinin XPS C 1s high resolution analizleri verilmektedir. High resolution analizleri ile O (Oksijen) elementinin hangi elementlerle bağ yaptığı tespit edilebilmektedir. O 1s piki, 531.2 eV ve 532.8 eV bağlanma enerjisinde sırasıyla Al_2O_3 ve Al-OH olarak ayrılmaktadır. İşlem görmemiş (A0) numunenin yüzeyinde Al-OH grubu baskın durumdadır (Şekil 3.19(a)). Lazer ablasyondan sonra metal alaşımların yüzeyinde alüminyum oksit (Al_2O_3) oluştuğu bilinmektedir. Şekil 3.19(b)'de işlem görmemiş numuneye göre A8Y numunesinin yüzeyinde Al_2O_3 oranında ciddi bir artış meydana geldiği görülmektedir. Buradan yola çıkarak lazer ablasyondan sonra A8Y numunesi yüzeyindeki artan Oksijen miktarının alüminyum oksitten geldiği sonucuna varılabilir [33]. Lazer

ablasyondan sonra ortam plastik torbada depolanan numune yüzeyinde (A8P) Al_2O_3 yoğunluğunda bir azalma meydana gelmiştir. Aynı şekilde ortam havasında depolanan numune (A8Z) yüzeyinde de Al_2O_3 şiddetinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca, A8Z numune yüzeyinde Al-OH grubunun yoğunluğunda da azalma meydana gelmiştir.



Şekil 3.19. A0 ((İşlem görmemiş) (a)), A8Y ((Yeni ablasyon edilmiş) (b)), A8P(c) ve A8Z(d) numunelerinin C 1s high resolution analizi

3.6. Isıl İşlemin Islanabilirlik Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Isıl işlem, lazer ablasyondan sonra malzemelerin lotus etkisi kazanması için gereken depolama süresini birkaç haftadan birkaç saate/güne düşürülmesi maksadıyla gerçekleştirilir. Bu tez çalışmasında, lazer ablasyondan sonra işlem görmemiş, A8 ve A9 numuneleri AA20204-T3 numuneleri yaklaşık 200°C fırında 2 saat boyunca tavlandılar. Fırında tavlanan numuneler A8F ve A9F olarak isimlendirilmiştir. Ortam havasında depolanan A9 numunesine kıyasla fırında tavlanmış A9F numunesinin su temas açısı ve kayma açılarında bir değişim meydana gelmemiştir. Bu sonuç fırınlama işlemi sonucunda oluşan yüzey kimyasal yapısının su temas açısı ve kayma açısı üzerinde tek başına bir etkisinin olmadığını doğrulamaktadır. Tavlama işlemi

sonucunda A8 numunesinin su temas açısı 150°'nin üzerine çıktı. Ayrıca, numune 2-3°'lik eğim açılarında yerleştirildiğinde su damlası kayarak yüzeyden uzaklaştı. Bu durum, A8 numunesinin 2 saat fırında tavlanması sonucu lotus etkisi gösterdiğini ispatlamaktadır. Bu verilerden yola çıkarak, fırında tavlama işlemi, lazer ablasyondan sonra metal alaşımlarının lotus etkisi kazanması için gereken depolama sürenin çok daha kısalmasına katkı sunduğu sonucuna varılabilir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında havacılık endüstrisinde kullanılan AA2024-T3 alüminyum alaşımının yüzeyinde ns atımlı bir fiber lazer ile üç boyutlu hiyerarşik ve kaotik yapılar oluşturuldu. Sonrasında bu yapıların depolama koşullarına göre ıslanabilirlik (su temas açısı ve kayma açısı) değişimleri, kendi kendini temizleme ve buzlanma özellikleri incelendi.

Yapılan temas açısı ölçümlerine göre AA2024-T3 numuneleri lazer ablasyondan hemen sonra hidrofilik hatta süper-hidrofilik yüzey özelliği sergiledi. Ancak, numunelerin ortam havasında depolandığı sürenin artmasıyla birlikte, ölçülen temas açıları zaman içinde belli bir noktaya kadar arttı. Özellikle ortam havasında depolanan A8 ve A7 numuneleri süper-hidrofobik olduktan yaklaşık bir hafta sonra 2-3° eğimli bir platforma yerleştirildiklerinde yüzeylerinden su kayarak uzaklaştı. Ancak, plastik torba içinde depolanan numunelerin su temas açılarında zaman içinde ciddi bir değişim gözlenmedi ve plastik torba içinde depolanan numuneler hidrofilik olarak kaldı.

Taguchi metodu kullanılarak kafes desene göre ablasyon yapılmış numuneler üzerinde lazer parametrelerinin etkisi incelendi. Numunelerin su temas açısı ölçümlerinden yararlanılarak elde edilen verilere göre deneylerde kullanılan lazer parametreleri içinde lazer tarama hızının birincil derece öneme sahip olduğu tespit edildi.

Kafes ve çizgi desene göre ablasyon edilmiş numunelerin temas açısı değişimleri incelendiğinde çizgi desene göre ablasyon edilmiş numunelerin temas açıları daha kısa süre içinde artmıştır. Çizgi desene göre ablasyon edilen numunelerin yüzeylerinde birikmiş lazer akısı kafes desene göre işlenmiş numunelerin yüzeyinde birikmiş lazer akısının yarısı olduğu için böyle bir sonuç ortaya çıkmıştır. Çünkü, lazer ablasyon eşiğinin üzerindeki lazer gücünde lazer akısının artması ile birlikte işlem görmüş numunelerin su temas açısı daha uzun sürede artmaktadır.

AA2024-T3 alüminyum numunelerin ıslanabilirlik değişimini açıklamak için numunelerin hem yüzey kimyaları hem de topografyaları incelendi. Lazer ablasyon işleminden sonra zaman içinde numunelerin pürüzlülüğünde ve yüzey yapısında bir değişim olmadı, bu nedenle yüzeyde lazer ile oluşturulan hiyerarşik yapılar tek başına numunelerin zaman içindeki ıslanabilirlik değişimini açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple numunelerin yüzey kimyası da incelenmiştir. Numunelerin yüzey kimyası FTIR-ATR ve XPS teknikleri ile incelenmiştir.

FTIR-ATR tekniği ile işlem görmemiş, lazer ablasyon yapıldıktan hemen sonraki gün ve lazer ablasyondan 7 hafta sonra numunelerin yüzey kimyasal analizleri yapıldı. FTIR-ATR ölçümlerine göre, işlem görmemiş AA2024-T3 numunesinin yüzeyinde yaklaşık olarak 2920 (CH_2) cm^{-1} ve 2850 (CH_3) cm^{-1} bandında hidrofobikliğe neden olan apolar fonksiyonel grupları olmasına rağmen yaklaşık olarak 3300 cm^{-1} bandında hidrofilikliğe yol açan -OH fonksiyonel grubu oldukça baskın durumdadır. -OH grubu polar olduğu ve yüzeyde baskın olduğu için işlem görmemiş numune 78° su temas açısına sahiptir ve hidrofiliktir. 30 W ve üzeri lazer çıkış gücünde ablasyon edilmiş tüm numunelerden alınan FTIR-ATR ölçümlerine göre -OH polar grubu yüzeyde daha da baskın olurken özellikle 2920 ve 2850 cm^{-1}'deki apolar fonksiyonel gruplar yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Böylece, numunenin yüzey enerjisi artmış ve hidrofiliklikten süper-hidrofilikliğe geçiş olmuştur. Lazer ablasyondan 7 hafta (49 gün) sonra alınan FTIR-ATR ölçümlerine göre -OH polar grubu yüzeyde tespit edilememiştir. Ek olarak, 1580 ve 1670 cm^{-1} bandında ortaya çıkan C = C veya C = O (daha az hidrofilik grup) fonksiyonel grupları da zaman içinde ortam havasında yaşlandırılmış numunelerin yüzeyinde ortaya çıkmıştır. Hem yüzeyde oldukça baskın olan -OH grubunun numune yüzeyinden ortadan kalkması hem de C = C veya C = O fonksiyonel gruplarının yüzeye tutunması süper-hidrofilik olan numunelerin zaman içinde süper-hidrofobik olmasına neden olduğu sonucuna varılabilir.

Numunelerin yüzey kimyasal durumları ve elementlerin yaptığı bağlar hakkında ayrıntılı bilgi sahibi olmak için XPS ile C 1s ve O 1s piklerinin high resolution analizleri yapıldı. Lazer ablasyondan sonra yeni ablasyon edilmiş numune yüzeyinde (A8Y) alüminyum oksit (Al_2O_3) bileşiğinin ciddi oranda arttığı tespit edilmiştir. Lazer ablasyondan sonra A8Y numunesinin yüzeyinde artan Oksijenin Al_2O_3'den kaynaklandığı varsayılmaktadır. Ancak, numune ortam havasında depolandıktan sonra

yüzeydeki Al2O3 oranında azalış meydana gelmiştir. C 1s pikinin high resolution yapılarak lazerle yeni ablasyon edilmiş numune yüzeyinde polar grupların (C-O, C=O, O-C=O) arttığı tespit edilmiştir. Ancak numune (A8Z) ortam havasına maruz kaldıktan sonra havadaki apolar hidrokarbon (C-C(H)) grupları ve Al-C grupları numune yüzeyinde belirgin bir şekilde artmaya başlamıştır. Numune yüzeyinde artan C-C(H) ve Al-C grupları numunenin lotus etkisi kazanmasında ana etken olduğunu sonucuna varılmıştır.

Lazer ablasyon işleminden sonra AA2024-T3 alüminyum numunelerin yüzey topografyası lazer parametrelerine göre farklılık göstermektedir. Birikmiş lazer akısı arttıkça su temas açısının artması için gerekli olan süre de artmıştır. Lazer ablasyon işleminden sonra 8 hafta boyunca ortam havasında depolanan A2P, A2, A4, A5, A7 ve A8 numuneleri 150° ve üzerinde bir temas açısı değerine ulaşarak süper-hidrofobik olmuştur. Bu numuneler arasından A8 ve A7 numuneleri 2-3° su kayma açısına sahiptirler. Bu, A8 ve A7 numunelerinin lotus etkisine sahip olduğunu gösterir. A4 numunesi yaklaşık olarak 45° ve A5 numunesi de yaklaşık olarak 20° su kayma açısına sahiptir. A2P ve A2 numuneleri 180° test çevrildiğinde bile su damlası yüzeye tutunmuştur. Numunelerin yüzey topografyası incelendiği zaman görülecektir ki süper-hidrofobik olan hiyerarşik yapılı A7 ve A8 numuneleri lotus etkisi gösterirken A2 ve A2P numuneleri süper-hidrofobik olmalarına rağmen petal etki göstermişlerdir. Bu duruma neden olan başlıca etken olarak yüzey topografyasındaki kaotik yapı gösterilebilir çünkü, A2 ve A2P numunelerinin yüzeyindeki hiyerarşik olmayan kusurlu yapılar su damlasının yüzeye tutunmasına neden olmaktadır. A4 ve A5 numunelerinin mikroskop görüntüleri incelendiğinde ise yüzey yapısı kaotik olmaktan ziyade hiyerarşik yapıya daha benzerdir. Bu nedenle numunelere 20˚ ve 45˚ eğim açıları verildiğinde su damlası kayarak yüzeyden uzaklaşmaktadır. Tüm bunlar göz önüne alındığında hiyerarşik yüzey yapısının lotus etkisi için birincil derecede önemli olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca, A4 ve A5 numuneleri daha uzun süre ortam havasına maruz kalırsa lotus etkisini gösterebilir. Çünkü literatüre göre biriken lazer akısı arttıkça metal alaşımlarının lotus etkisi göstermesi için gereken süre artmaktadır. A4 (281 mJ/cm^2) ve A5 (169 mJ/cm^2) numuneleri lazer ablasyon işleminde A7 (150 mJ/cm^2) ve A8 (90 mJ/cm^2) numunelerine kıyasla daha fazla birikmiş lazer akısına

maruz kaldığı için bu numunelerin lotus etkisi kazanmaları için daha fazla ortam havasında depolanması gerektiği çıkarımı yapılabilir.

A1P ve A1 numunelerinin temas açıları belirli bir değere kadar artmış ancak süper-hidrofobik olmamışlardır. Mikroskop görüntüleri A1P ve A1 numunesinin yüzeyinde oluşan şekillerin kaotik bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen verilere göre numunelerin yüzeyin lazer ile oluşturulan yapılar hiyerarşik olmaktan uzaklaştıkça su temas açısının artması için gereken sürenin giderek arttığı tespit edilmiştir. A1P ve A1 numunelerinin su temas açısının daha fazla artmamasının nedeni olarak yüzeylerindeki kaotik yapı gösterilebilir.

A3P, A3, A6 ve A9 numuneleri 10 W lazer gücü ile ablasyon yapılmıştır. Mikroskop görüntülerinden numunelerin yüzeylerine lazer ışının çarpmasına rağmen etki çok az ablasyon yapıldığını hatta bazı yerlerde lazer ışını çarpmasına rağmen ablasyon yapılamadığını göstermektedir. Buradan yola çıkarak 10 W lazer çıkış gücünün ablasyon eşiğinin altında olduğu sonucuna varılabilir. Alfano ve diğerlerinin alüminyum ve çelik yüzeylerde lazer ablasyon gerçekleştirdiği çalışmada alüminyum ve çelik için belirli bir eşik seviyesinin altındaki lazer gücü için yüzey morfolojisinde çok az değişiklik olduğu, bu eşik değerlerinin alüminyum için 12 W ve çelik için 14 W olduğu bildirilmiştir. Lazer gücü, eşik değerinin üstünde bir güç seviyesine ayarlandığında alüminyum yüzeyler üzerinde küresel mikro boyutlu alüminyum parçacıkları gözlemlendiği, bu parçacıkların soğuma sırasında genleşen gazın veya plazmanın yoğunlaşmasıyla oluştuğu raporlanmıştır [68]. Bu durum çalışmamızdaki numunelerin su temas açılarını da etkilemiştir. Çünkü, literatüre göre eğer metal yüzeylere ablasyon eşiğinin altında bir lazer gücü uygulanırsa su temas açısında ciddi bir artış meydana gelmeyeceği belirtilmiştir. Benzer sonuçlar bu tez çalışmasında da görülmüştür.

AA2024-T3 numunelerinin kendi kendini temizleme özelliğinin incelenmesi amacıyla lotus etkisi gösteren A8 numunesinin yüzeyi sigara külü döküldü. Yaklaşık 4-5° eğimli bir düzenek üzerine yerleştirilen A8 numunesi üzerine su damlası damlatıldı. A8 numunesinin yüzeyine çarpan su damlası yüzeydeki külü de beraberinde alıp götürdü. Bu, A8 numunesinin kendi kendini temizleme özelliği kazandığını göstermektedir.

Lotus etkisi gösteren yüzeylerin buzlanma özelliklerinin incelenmesi amacıyla saf su, işlem görmemiş ve lotus etkisi gösteren A8 numuneleri -16 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca bekletildi. Aşırı soğutulmuş su yaklaşık 10° eğimli yerleştirilen işlem görmemiş ve A8 numunesinin yüzeyine döküldü. İşlem görmemiş numune yüzeyinde aşırı soğutulmuş suyun döküldüğü bölgede buzlanma gerçekleşirken A8 numunesinin yüzeyinde buzlanma oluşmamıştır. Bu durum lotus etkisine sahip AA2024-T3 alüminyum yüzeyin aşırı soğutulmuş suyun buzlanmasını önlemek için etkili bir yöntem olduğunu doğrulamaktadır. Lazer ablasyondan A8 ve A9 numuneleri 200 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca fırında tavlandı. Aynı lazer parametrelerine göre lazer ablasyon edilip ortam havasında depolanan ve fırında tavlanan A9 numunelerinin su temas açısında ve su kayma açısında kayda değer bir değişim olmamıştır. Fırında tavlanan A9 numunesi yaklaşık üç ölçümün ortalamasına göre 108° su temas açısına sahipken herhangi bir su kayma açısı oluşmamıştır ve numune ters çevrildiğinde bile su damlası yüzeye tutunmaya devam etmiştir. A8 numunesi ise fırında tavlama işleminin hemen ardından alınan su temas açısı ve kayma açısı verilere göre lotus etkisi göstermiştir. Bu sonuçlar, lazer ablasyondan sonra yapılacak uygun sıcaklıkta ve süredeki tavlama işleminin AA2024-T3 ve metal alaşımlarının lotus etkisi kazanması için uygun bir teknik olduğunu doğrulamaktadır. Çünkü, ortam havasında bekletilen A8 numunesi yaklaşık olarak 35. günde lotus etkisi gösterirken fırında tavlama işlemi bu süreci 2 saat gibi bir süreye kadar kısaltmaktadır.

Literatürde alüminyum alaşımlarının yüzey ablasyonu üzerine yapılmış çalışmalar mevcuttur. Literatürdeki bazı çalışmalar yüzey kimyasının malzemelerin süper-hidrofobik olmasında birincil önemli parametre olduğunu vurgulamaktadır. Diğer bir grup araştırma da yüzey morfolojisinin süper-hidrofobiklik için ana parametre olduğunu vurgulamaktadır. Ancak, bu çalışmaların ortaya koyduğu sonuçlara yorumlandığında lazer ablasyondan sonra malzemelerin süper-hidrofobik olmasına neden olan sebep tam anlamıyla ortaya konamamıştır. Bu tez çalışmasında elde edilen veriler ışığında AA2024-T3 alüminyum alaşımının lazer ablasyondan sonra lotus etkisini kazanması için yüzey kimyası ve yüzey morfolojisi iki temel parametre olarak öne çıkmaktadır. Yüzey morfolojik yapısı birincil parametredir. Bu tez çalışmasında 12 farklı lazer parametresine göre ablasyon yapılmış numune vardır. Ancak sadece A8 ve A7 numuneleri lotus etkisi göstermiştir. Diğer numuneler 150° su temas açısına

ulaşsa da lotus etkisi göstermemiştir. Özetle, AA2024-T3 alüminyum alaşımının lotus etkisi kazanması için ilk olarak malzeme yüzeyinde uygun morfolojik yapıların oluşturulması sonrasında da uygun yüzey kimyasının oluşması gerekmektedir. Uygun yüzey kimyası yüzey hiyerarşik yapısına bağlı bir parametredir. Çünkü yüzey morfoloji uygun olmadıktan sonra yüzey kimyasının bir önemi kalmamaktadır. Buradan da AA2024-T3 alüminyum alaşımının lotus etkisi kazanması için malzemenin yüzey hiyerarşik yapısı ana parametre olduğu sonucuna varılabilir.

5. GELECEKTE YAPILMASI PLANLANAN ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında elde edilen verilere göre ıslanabilirlik açısından en iyi sonucu veren A8 ve A7 numunelerinin yüzeylerinde buzlanma testleri yapılabilir. Bu bağlamda yapılabilecek iki buzlanma testi mevcuttur. İlk olarak, numunelerin yüzeyinde donmuş buzun yapışma kuvvetinde bir iyileştirme elde edilmesi oldukça kritik öneme sahiptir. İkinci olarak ise yüzeye çarpan aşırı soğutulmuş su damlalarının yüzeye tutunamaması diğer önemli bir husustur. Buzlanma testlerinde elde edilebilecek iyileştirmelere göre bir diğer yapılabilecek çalışma da süper-hidrofobik yüzeylerin uçak üzerindeki anti-icing (buz önleme) sistemlerle birlikte çalıştırılmasıdır. Böylece, süper-hidrofobik yüzeylerin günümüz uçaklarına uygulanıp uygulanamayacağı tam manasıyla test edilmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Maiman T. H., Stimulated Optical Radiation In Ruby, *Nature*, 1960, **187**, 493-494.

[2] Silfast W. T., *Laser Fundamentals*, 2nd ed., Cambridge University Press, United States of America, 2004.

[3] http://www.astro.caltech.edu/~lah/ay105/pdf/Laser-Guide.pdf, (Ziyaret tarihi: 20 Aralık 2020).

[4] http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_58.html, (Ziyaret tarihi: 20 Aralık 2020).

[5] Giovanni B., Mart M. G., Principles, typologies and applications of Fiber Lasers, https://www.researchgate.net/publication/276024952, (Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2020).

[6] http://indico.ictp.it/event/a12164/session/42/contribution/26/material/0/0.pdf, (Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2020).

[7] Ricketti B., Diode Laser Characteristics, Researchgate, https://www.researchgate.net/publication/273694203_Diode_Laser_Characteristics, (Ziyaret tarihi 25 Aralık 2020).

[8] Joshi G. S., Friction Surface Tailoring through Laser Micro-Texturing, the degree of Doctor of Philosophy, University of Bari, Department of Physics, 2019.

[9] Sugioka K., Meunier M., Pique A., *Laser Precision Microfabrication*, 1st ed., Springer Series in Materials Science, Berlin, 2010.

[10] Hecht E., *Optics*, 4th ed., Addison-Wesley, San Francisco, 2002.

[11] Çerkezoğlu E., Titanyum Malzemelerde Lazer ile Üretilen Renkli Yüzeylerin Optik ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2016, 436226.

[12] Ion J.C., *Laser Processing of Engineering Materials: Principles, Procedure and Industrial Applications*, 1st ed., Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2005.

[13] Bennett T.D., Krajnovich D.J., Grigoropoulos C., Baumgart P., Tam A.C., Marangoni Mechanism in Pulsed Laser Texturing of Magnetic Disk Substrates, *Journal Heat Transfer*, 1997, **119**(3), 589-596.

[14] Bäuerle D., *Laser Processing and Chemistry*, 1st ed., Springer, Berlin, 2000.

[15] Chrisey D.B., Hubler G.K., Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Wiley, https://pdfs.semanticscholar.org/9505/32a6afaa94d708fe680618eb6cf72f741f2b.pdf.

[16] Mao X.L., Ciocan A.C., Russo R.E., Preferential Vaporization during Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 1998, **52**(7), 913-918.

[17] Bulgakova N.M., Bulgakov A.V., Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion, *Applied Physics A*, 2001, **73**(2), 199-208.

[18] Stoian R., Ashkenasi D., Rosenfeld A., Campbell E.E.B., Coulomb Explosion in Ultrashort Pulsed Laser Ablation of Al_2O_3, *Physical Review B*, 2000, **62**(19), 13167.

[19] Hördemann C., Anand H., Gillner A., Ultrashort Pulsed Laser Ablation for Decollation of Solid State Lithium-Ion Batteries, *SPIE Optical Engineering and Applications*, 2017, https://doi.org/10.1117/12.2272910.

[20] Gregson V. G., in Laser Materials Processing, Materials Processing – Theory and Practices, *North Holland Publishing Company*, 1983, **3**(4), 201-233.

[21] Zhang D.W., Lei T.C., Zhang J.G., Ouyang J.H., The Effects of Heat Treatment on Microstructure and Erosion Properties of Laser Surface-clad Ni-base Alloy, *Surface and Coating Technology*, 1999, **115**(2–3), 176-183.

[22] Wang X.G., Li S.S., Huang C.H., Rawal S., Howard J.M., Craciun V., Anderson T.J., Crisalle O.D., Investigation of Pulsed Non-melt Laser Annealing on the Film Properties and Performance of Cu (In,Ga) Se_2 Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **88**(1), 65-73.

[23] Steen W.M., *Laser Material Processing*, 3rd ed., Springer, London, 2003.

[24] Ranjan R., D. Lambeth N., Tromel M., Goglia P., Li Y., Laser Texturing for Low-flying-height Media, *Journal of Applied Physics*, 1991, **69**(8), 5745-5747.

[25] Etsion I., State of the Art in Laser Surface Texturing, *Journal of Tribology*, 2005, **127**(1), 248-253.

[26] Semak V., Dahotre N., *in Lasers in Surface Engineering*, 1st ed., ASM International, Materials Park, USA, 1998.

[27] Kreder M. J., Alvarenga J., Kim P., Aizenberg, J., Design of Anti-icing Surfaces: Smooth, Textured or Slippery, Nature Review Materials,

https://www.nature.com/articles/natrevmats20153, (Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2020).

[28] Wang J., Chen H., Sui T., Li A., Chen D., Investigation on Hydrophobicity of Lotus Leaf: Experiment and Theory, *Plant Science*, 2009, **176**(5), 687-695.

[29] Patankar N.A., Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars, *Langmuir*, 2004, **20**(19), 8209-8213.

[30] Yoon T.O., Shin H.J., Jeoung S.C., Park Y.I., Formation of Superhydrophobic Poly(dimethysiloxane) by Ultrafast Laser-induced Surface Modification, *Optics Express*, 2008, **16**(17), 12715-12725.

[31] Zorba V., Persano P.D., Athanassiou L. A., Stratakis E., Cingolani R., Tzanetakis P., Fotakis C., Making Silicon Hydrophobic: Wettability Control by Wwo-lengthscale Simultaneous Patterning with Femtosecond Laser Irradiation, *Nanotechnology*, 2006, **17**(13), 3234-3238.

[32] Simon B. P., Water Droplet Impact on Functional Surfaces, Doctoral Thesis, Durham University, Faculty of Science-Chemistry, Durham, 2013.

[33] Yang Z., Liu X.P., Tian Y.L., Insights Into the Wettability Transition of Nanosecond Laser Ablated Surface Under Ambient Air Exposure, *Journal of Colloid and Interface Science.*, 2018, **533**, 268-277.

[34] Feng L., Yan Z., Shi X., Sultonzoda F., Anti-icing/Frosting and Self-cleaning Performance of Superhydrophobic Aluminum Alloys, *Applied Physics A*, 2018, **124**, 142-154.

[35] Hou W.X., Wang Q.H., Stable Polytetrafluoroethylene Superhydrophobic Surface with Lotus-leaf Structure., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **333**(1), 400-403.

[36] Cui C., Metallic Hydrophobic Surface Fabrication and Wettability Study, the degree of Master of Engineering, Memorial University of Newfoundland, Faculty of Engineering and Applied Science, Newfoundland, 2018.

[37] Dichiarante V., Espinoza M.I. M, Gazzera L., Vuckovac M., Latikka M., Cavallo G., Raffaini G., Oropesa-Nuñez R., Canale C., Dante S., Marras S., Carzino R., Prato M., Ras R.H.A., Metrangolo P., A Short-chain Multibranched Perfluoroalkyl Thiol for more Sustainable Hydrophobic Coatings, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018, **6**(8), 9734–9743.

[38] Xu W., Song J., Sun J., Lu Y., Yu Z., Rapid Fabrication of Large-area, Corrosion-resistant Superhydrophobic Mg Alloy Surfaces, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2011, **3**(11), 4404–4414.

[39] Dong, C., Gu, Y., Zhong, M., Li, L., Sezer, K., Ma, M., Liu W., Fabrication of Superhydrophobic Cu Surfaces with Tunable Regular Micro and Random

Nano-scale Structures by Hybrid Laser Texture and Chemical Etching, *Journal of Materials Processing* Technology, 2011, **211**(7), 1234-1240.

[40] Wilson P. W., Lu W., Xu H., Kim P., Kreder M. J., AlvarengaJ., Aizenberg J., Inhibition of Ice Nucleation by Slippery Liquid-infused Porous Surfaces (SLIPS), *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 581–585.

[41] Kim P., Wong T.-S., Alvarenga J., Kreder M. J., Adorno-Martinez W. E., Aizenberg J., Liquid-infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-ice and Anti-frost Performance, *ACS Nano*, **6**(8), 2012, 6569–6577.

[42] Minko S., Müller M., Motornov M., Nitschke M., Grundke K., Stamm M., Two-level Structured Self-adaptive Surfaces with Reversibly Tunable Properties, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(13), 3896–3900.

[43] Min T., Design and Fabrication of Super-hydrophobic Surfaces by Laser Micro/nano-processing, Ph.D. Thesis, National University of Singapore, Science and Technology, Singapore, 2012.

[44] https://en.wikipedia.org/wiki/Laser_ablation, (Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2020).

[45] Salazar C.T., Rinaldi C.A., Azcárate M.L., Nanostructuring of Material Surfaces by Laser Ablation, Editors: Monteiro W.A., *Radiation Effects in Materials*, 10th ed., InTech, Rijeka, 431-451, 2016.

[46] Bhushan B., *Encyclopedia of Nanotechnology*, 2nd ed., Springer, Switzerland, 2016.

[47] Wanhill R., Bray G., Aerostructural Design and Its Application to Aluminum-lithium Alloys, Editors: Prasad E., Gokhale A., Wanhill H., *Aluminum-lithium Alloys: Processing, Properties, and Applications*, Butterworth-Heinemann: Elsevier Inc, Netherlands-India, 27–58, 2014.

[48] Esmaeilirad A., Rukosuyev M.V., Jun M.B.G., van Veggel F., A Cost-effective Method to Create Physically and Thermally Stable and Storable Super-hydrophobic Aluminum Alloy Surfaces, *Surface and Coatings Technology*, 2016, **285**, 227–234.

[49] Siddiqui A. A., Dubey A. K., Laser Surface Treatment, Editors: Sharma A., Duriagina Z., Kumar S., *Engineering Steels and High Entropy-Alloys*, 1st ed., InTech, India, 239-254, 2020.

[50] Long J., Zhong M., Zhang H., Fan P., Superhydrophilicity to Superhydrophobicity Transition of Picosecond Laser Microstructured Aluminum in Ambient Air, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **441**, 1–9.

[51] Bizi-Bandoki P., Valette S., Audouard E., Benayoun S., Time Dependency of the Hydrophilicity and Hydrophobicity of Metallic Alloys Subjected to Femtosecond Laser Irradiations, *Applied Surface Science*, 2013, **273**, 399–407.

[52] Cardoso J.T., Garcia-Girón A., Romano J.M., Huerta-Murillo D., Jagdheesh R., Walker M., Dimov S.S., Ocaña J.L., Influence of Ambient Conditions on the Evolution of Wettability Properties of an IR-, ns-Laser Textured Aluminum Alloy, *RSC Advances*, 2017, **7**, 39617-39627.

[53] Kietzig A.M., Hatzikiriakos S.G., Englezos P., Patterned superhydrophobic metallic surfaces, *Langmuir*, 2009, **25**(8), 4821-4827.

[54] Chang F. M., Hong S. J., Sheng Y. J., Tsao H. K., High Contact Angle Hysteresis of Superhydrophobic Surfaces: Hydrophobic Defects, *Applied Physics Letters*, DOI:10.1063/1.3204006.

[55] Long J., Fan P., Gong D., Jiang D., Zhang H., Li L., Zhong M., Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser with Tunable Water Adhesion: from Lotus Leaf to Rose Petal, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, **7**(18), 9858-9865

[56] Olawale D. O., Okenwa O. I. O., Fontenot R. S., Hollerman W. A., *Triboluminescence: Theory, Synthesis, and Application*, 1st ed., Springer International Publ, Switzerland, 2016.

[57] https://www.controllaser.com/, (Ziyaret tarihi: 23 Aralık 2020).

[58] https://wiki.anton-paar.com/en/attenuated-total-reflectance-atr/, (Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2020).

[59] https://daytam.atauni.edu.tr/cihazlar/x-isini-fotoelektron-spektroskopi-xps/, (Ziyaret tarihi: 23 Aralık 2020).

[60] Samanta A., Wang Q., Shaw S.K., Ding H., Roles of Chemistry Modification for Laser Textured Metal Alloys to Achieve Extreme Surface Wetting Behaviors, *Material and Design*, DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108744.

[61] Takeda S., Fukawa M., Hayashi Y., Matsumoto K., Surface OH Group Governing Adsorption Properties of Metal Oxide Films, *Thin Solid Films*, 1999, **339**(1-2), 220-224.

[62] Ngo C.V., Chun D.M., Effect of Heat Treatment Temperature on the Wettability Transition from Hydrophilic to Superhydrophobic on Laser-Ablated Metallic Surfaces, *Advanced Engineering Materials*, 2018, **20**, 1-11.

[63] Ngo C.V., Chun D.M., Control of laser-ablated Aluminum Surface Wettability to Superhydrophobic or Superhydrophilic through Simple Heat Treatment or Water Boiling Post-processing, *Applied Surface Science*, 2018, **435**, 974-982.

[64] Read N., Wang W., Essa K., Attallah M.M., Selective Laser Melting of AlSi10Mg Alloy: Process Optimisation and Mechanical Properties Development, *Materials and Design*, 2015, **65**, 417-424.

[65] Coates J., Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach, Editors: Meyers R.A., *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1st. ed., John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 10815-10837, 2000.

[66] Xiang J., Ding Y., Du L., Xu C., Li T., Wang X., Li J., Zhao C., Investigation of N Type Metal TiAlC by Thermal Atomic Layer Deposition Using TiCl4 and TEA as Precursors, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, **5**, 299–303.

[67] Pletincx S., Trotochaud L., Fockaert L., Mol J.M., Head A.R., Karslıoğlu O., Bluhm H., Terryn H., HauffmanT., In Situ Characterization of the Initial Effect of Water on Molecular Interactions at the Interface of Organic/Inorganic Hybrid Systems, *Scientific Reports*, 2017, **7**, 45123.

[68] Alfano M., Pini S., Chiodo G., Barberio M., Pirondi A., Furgiuele F., Groppetti R., Surface Patterning of Metal Substrates Through Low Power Laser Ablation for Enhanced Adhesive Bonding, *The Journal of Adhesion*, 2014, **90**(5-6), 384-400.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **Günerhan A.**, Genç Öztoprak B., Modification of Surface Properties of Al 2024 Alloy By Using Nanosecond Fiber Laser, *Turkish Physical Society 36th International Physics Congress*, Istanbul, Turkey, Septemper 1-5, 2020.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2008 yılında girdiği Dokuz Eylül Üniversitesi İzmir Meslek Yüksekokulu Elektronik Haberleşme programından 2010 yılında mezun oldu. 2010 yılında girdiği Anadolu Üniversitesi Sivil Havacılık Yüksekokulu Havacılık Elektrik ve Elektroniği bölümünden 2017 yılında mezun oldu. 2018 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Havacılık Bilimi ve Teknolojileri tezli yüksek lisans programından 2021 yılında mezun oldu. 2020 yılının Şubat'ında başladığı Nişantaşı Üniversitesi Havacılık Elektrik ve Elektroniği programındaki araştırma görevlisi görevine halen devam etmektedir.