KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİTANYUM MALZEMELERDE LAZER İLE ÜRETİLEN RENKLİ YÜZEYLERİN OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ECEM ÇERKEZOĞLU

KOCAELİ 2016

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİTANYUM MALZEMELERDE LAZER İLE ÜRETİLEN RENKLİ YÜZEYLERİN OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ECEM ÇERKEZOĞLU

Yrd. Doç. Dr. Erhan AKMAN Danışman, Kocaeli Üniversitesi Yrd. Doç. Dr. Belgin GENÇ ÖZTOPRAK Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi Prof. Dr. Necdet ASLAN Jüri Üyesi, Yeditepe Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 17.03.2016

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince her konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen, fikir ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, motivasyonu ile çalışmalarımın bu noktaya gelmesini sağlayan saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Erhan Akman'a sabır ve titizlikle verdiği tüm emekleri için teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Araştırma ve geliştirmenin önemini benimseten, başarıya giden yolun çok çalışmaktan geçtiğini öğreten, Elektrooptik Sistem Mühendisliği'nde ve Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (LATARUM) yüksek lisans yapma firsatı veren Prof. Dr. Arif Demir'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca desteklerini her zaman gördüğüm Prof. Dr. Elif Kaçar, Doç. Dr. Ersin Kayahan, Yrd. Doç. Dr. Belgin Genç Öztoprak, Öğr. Gör. Murat Güneş'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Arzu Altınpınar, Mesadet Asuman Sınmaz'a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde desteklerini her zaman hissettiğim annem Behice Kumyol ve kardeşim Birce Yalaza'ya şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım süresince destek ve motivasyonunu her zaman hissettiğim sevgili eşim Berkan'a gösterdiği sabır ve hoşgörüden dolayı teşekkür ederim.

Mart – 2016

Ecem ÇERKEZOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iii
TABLOLAR DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	X
GİRİŞ	1
1. LÁZER TEKNOLOJİLERİ VE UYGULAMALARI	2
1.1. Lazerin Fiziksel Mekanizması	2
1.2. Lazer Işınının Özellikleri	5
1.3. Endüstride Kullanılan Lazerler	6
1.3.1. Katıhal lazerler	6
1.3.2. Fiber lazerler	8
1.3.3. Gaz lazerler	12
1.3.4. S1v1 lazerler	12
1.4. Lazer Malzeme Etkilesimi	13
1.4.1. Lazer ısınının soğurulması	13
1.4.2. Lazer malzeme etkilesiminde 1s1 transferi	14
1.5. Lazer Uvgulamaları	17
1.5.1. Lazer ile yüzey yapılandırma	18
1.5.2. Lazer ile kesme	21
1.5.3. Lazer ile kaynak	22
1.5.4. Lazer ile delme	23
2. LAZER İLE RENKLİ MARKALAMA VE YÜZEY	
KARAKTERİZASYONU	25
2.1. Lazer ile Markalama	25
2.2. Lazer ile Renkli Markalama	28
2.2.1. Yüzev renklerinin belirlenmesi ve CIE standardı	32
2.2.2. Yüzevlerin kimvasal ve metaluriik özelliklerinin incelenmesi	36
2.2.3. Yüzevlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi	42
3. DENEYSEL CALISMALAR VE ANALİZLER	45
3.1. Lazer ile Renkli Markalama Calısmasında Kullanılan Denevsel	
Düzenek	45
3 2 Yüzevde Oksit Olusumu Calısmaları	
3.3. Lazer ile Yüzev İsleme Metodunun Belirlenmesi. Denev Plan	
3.3.1. Lazer ile olusturulan vüzevlerin optik analizleri	
3.3.2. Lazer ile oluşturulan yüzeylerin kimyasal ve mekanik analizleri	
4. SONUCLAR	66
KAYNAKLAR	67
KİSİSEL YAYIN VE ESERLER	
ÖZGECMİS	
- $ -$	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Elektronun soğurulması	2
Şekil 1.2.	Kendiliğinden ışıma	3
Şekil 1.3.	Uyarılmış ışıma	3
Şekil 1.4.	Dört enerji seviyeli lazer enerji geçişi diyagramı	4
Şekil 1.5.	Basit bir lazer diyagramı	5
Şekil 1.6.	Yb ⁺³ Soğurma ve yayılma spektrumu	9
Şekil 1.7.	Katkı iyonlarına göre enerji seviyesi diyagramları	9
Şekil 1.8.	Fiber Lazer Diyagramı	. 10
Şekil 1.9.	Fiber Lazer Diyagramı: Fibere ait yan ve ön görünüş ile	
	indeks profili	10
Şekil 1.10.	Ablasyon çeşitleri.	16
Şekil 1.11.	100 µm kalınlığındaki çelik levhanın delinmesindeki lazer	
	ablasyon etkileri; (a) 200 fs, 120 μ J, F=0,5 J/cm ² , 780 nm'deki	
	lazer atımları ile (b) 3,3 ns, 1 mJ, F=4,2 J/cm ² , 780 nm'deki	
	lazer atımları ile (c) Excimer lazer ablasyonu	
	(193nm'deki 300 atım)	. 17
Şekil 1.12.	Lazerlerin uygulama alanları	. 17
Şekil 1.13.	Femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile su tutmazlık	
	özelliği kazandırılan yüzeyler; (a) Paslanmaz çelik,	
	(b) Polipropilen	18
Şekil 1.14.	Lazer ile yüzey sertleştirme yapısı	20
Şekil 1.15.	Lazer şoklama işleminin şematik görünümü	. 20
Şekil 1.16.	Eritme kesme etkileşim bölgesinin temsili kesit çizimi	21
Şekil 1.17.	Ablasyon kesme bölgesinin temsili kesit çizimi	. 22
Şekil 1.18.	Lazerle delme yöntemleri	. 23
Şekil 2.1.	Atım frekansı ile yüzeydeki değişimler	. 27
Şekil 2.2.	Markalamanın derinliği ve genişliğinin atım frekansıyla değişimi	. 28
Şekil 2.3.	Yüzeydeki oksit tabakası oluşumları	. 29
Şekil 2.4.	Markalama stratejileri (a) bir kez işlenmiş yüzey, (b) birden	
	çok kez işlenmiş yüzey, (c) tarama sıklığı azaltıldığında lazerin	
	izlerin belli olmadığı yüzey, (d) lazer atımlarının oluşturduğu	
	periyodik yapıların gözlendiği yüzey	. 29
Şekil 2.5.	Lazer tarama hızının arttırılmasıyla azalan oksit tabakası	
	kalınlığı (a) paslanmaz çelik, (b) titanyum	. 30
Şekil 2.6.	(a) İşının düz bir yüzeyden yansıması, (b) Engebeli yapılardaki	
	çoklu yansımalar	. 31
Şekil 2.7.	(a) Isıdan Etkilenmiş bölge gösterimi, (b) Metal yüzeyde lazer	
	ışın taramasının çizgisel gösterimi	31
Şekil 2.8.	CIE L*a*b* renk uzayı	. 33
Şek1l 2.9.	Lazer çıkış gücünün ve lazer tarama hızının değiştirilmesiyle	
	oluşan renk paleti (a) tarama sıklığı 0,01 mm,	<u> </u>
	(b) tarama sıklığı 0,02 mm, (c) çalışma ıçın seçilen sekiz renk	. 34

Şekil 2.10). Lazerle renkli markalanmış yüzeylerin yaşlandırma testleri	
	(a) çalışma için seçilen referans renkler,	
	(b) UV test yapılan renkler, (c) Tuz spreyi testi yapılan renkler	35
Şekil 2.11	. (a) Atım tekrar oranı: 80kHz, Tarama sıklığı (hatching) h=5µm,	
,	(b) Atım tekrar oranı: 80kHz, Tarama sıklığı h=10 um,	
	(c) calisma icin secilen renkler	35
Sekil 2.12	Oksit film kalınlığının analizi (a) ve (b) renk sıralamalarının	
Ş u nn 2 .12	s_{1} surasıyla 0-90 nm ye 0-450 nm aralığında oksit tahaka	
	kalınlığına göre değişimi (c) renklerin yansıma snektrumu	36
Sekil 2 13	Metallerin vüzev oksidasvonu	
Şekil 2.12	Paslanmaz celikte vüzev oksidasvonu ve mikro catlak vanıları	
Solvil 2.14	. Tasianında çenikte yüzey öksidasyonu ve mikto çatlak yapıları	30
Şekil 2.10 Səkil 2.16	Lazar güaü (a) 5.6 W. (b) 7.6 W ila markalanan yüzaylarin VPD	
Şekii 2.10	grafikleri	40
Sekil 2.17	5 6 W ve 90 mm/s hız ile markalanmış yüzevlerin yüksek açılı	+0
Şenn 2.17	dairesel karanlık alan transmisyon elektron mikroskobu	
	(High-angle annular dark-field transmission electron	
	micrograph) ve beraberindeki EDX kompozisyon baritalari	
	(b) O konsentresvonunu (c) N konsentresvonunu gösteren	
	EDY görüntüleri (Bayaz ak ile isaratlanmis hölgeler	
	TiO ketmenine nüfuz etmis Ti O vo N kerisimleridir)	41
Salvil 2 10	(a) 5.6 W (b) 7.6 W lazar güzüvlə islənən yüzəvlərin VDD	41
Şekli 2.18	s. (a) 5,6 w, (b) 7,6 w lazel gucuyle işlenen yüzeylerin ARD	40
Sal-1 2 10	ananzi	42
Şekii 2.19	. Anii sicakink degişininyle oluşan yüzey çanakıan	43
Şekli 2.20	a situr larger da larger targera har arttikaa (alkait film halvalait)	
	sutuniarinda lazer tarama nizi arttikça (oksit film kalınılgi	4.4
0.1.1.2.1	azaldıkça) görülen çevresel çatlak yapıların azalması	44
Şekil 3.1.	Renkli markalamada kullanilan Y tterbium Fiber Lazer sistemi	45
Şekil 3.2.	Lazer ile yuzey işleme suresince kullanılan lazer sistemini	1.0
G 1 1 A A	kontrol eden yazılıma ait ara-yüz görüntüsü	46
Şekil 3.3.	Aynı lazer parametreleri ile (a) atmosfer ortamında 1 kez,	
	(b) Argon ortamında 1 kez, (c) atmosfer ortamında 150 kez	
	taranan yüzeylere ait optik mikroskop görüntüleri	48
Şekil 3.4.	Yüksek tarama hızları (150-1550 mm/s) ve sık lazer çizgileri ile	
	oluşturulan renkli yüzeylerin (a) optik mikroskop görüntüleri,	
	(b) bir örneğe ait kesit görüntüsü	49
Şekil 3.5.	Düşük tarama hızı (65-210 mm/s) ve seyrek tarama aralığı	
	(100 µm) ile oluşturulan renkli yüzeylerin (a) optik mikroskop	
	görüntüleri, (b) bir örneğe ait kesit görüntüsü	50
Şekil 3.6.	(a)Yansıma spektrumu alınarak yüzeyde oluşan renklerin	
	belirlendiği düzenek, (b)Yansıtma probu,	
	(c)Yansıtma spektrumunu alan prob ucu	53
Şekil 3.7.	S1 numunelerine ait yansıma spektrumu	54
Şekil 3.8.	Tablo 3.2'de verilen parametreler ile işlenen yüzey; (a) optik	
-	mikroskop görüntüleri, (b) fotoğraf makinesi görüntüleri	55
Şekil 3.9.	Farklı tarama hızlarında elde edilen yüzey renklerinin	
,	CIE renk grafiği	56
		-

Şekil 3.10.	. 10 µm çizgi aralığında markalanan yüzeylerin (a) yansıma	
	spektrumu, (b) yüzeylerin mikroskop görüntüleri, (c) fotoğraf	
	görüntüleri, (d) CIE renk grafiği	57
Şekil 3.11.	Tablo 3.4'teki parametrelerin uygulandığı yüzeylerin	
	(a) yansıma spektrumu, (b) optik mikroskop göntüleri,	
	(c) fotoğraf görüntüleri	58
Şekil 3.12.	Düşük tarama hızlarında (65-205 mm/s) ve geniş tarama	
-	aralığında (100 µm) işlenen yüzeylerin XPS analizi	59
Şekil 3.13.	Dört farklı rengin ve işlenmemiş yüzeyin XRD analiz sonuçları	60
Şekil 3.14.	Markalanan yüzeylerde çatlak yapıların değişimleri	62
Şekil 3.15.	(a) kanal çatlaklarının optik mikroskop görüntüsü, (b) çatlak	
-	boyutunun lazer tarama hızına göre değişimi	63
Şekil 3.16.	(a) Sürtünme katsayısının ve çizik sertliğinin lazer tarama hızına	
,	göre değişimi, (b) mikro çizik testi ardından yüzeylerin	
	optik mikroskop görüntüsü	64
Şekil 3.17.	Lazer ile renkli markalama yüzeylerinde ana malzemedeki	
· · · ·	mikroyapı değişimi	65

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	En yaygın lazer-aktif iyonlar, host camlar ve emisyon	
	dalgaboyları	
Tablo 2.1.	Markalama için kullanılan lazerler	
Tablo 2.2.	Malzemelere göre renkte veya yansıtıcılıktaki değişim	
	Y=yansımadaki değişim, R=renklenmedeki değişim,	
	-=düşük kontrast, +=normal kontrast, ++=yüksek kontrast	
Tablo 2.3.	Lazer ile markalandıktan sonra titanyum ve paslanmaz çelik	
	yüzeylerinde oluşan renkli filmlerin kimyasal yapısı	39
Tablo 3.1.	Titanyum Grade 2 kimyasal bileşenleri	
Tablo 3.2.	Tarama hızına göre renk değişiminin incelenmesi	
	amacıyla hazırlanan örneklere ait lazer parametreleri	51
Tablo 3.3.	Çizgi aralığındaki renk değişiminin incelenmesi	
	amacıyla hazırlanan örneklere ait lazer parametreleri	51
Tablo 3.4.	İşlem sayısının renk değişiminin incelenmesi amacıyla	
	hazırlanan örneklere ait lazer parametreleri	51

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

А	: Malzeme Yüzeyinin Soğurganlığı	
Al	: Alüminyum	
Ar	: Argon	
As	: Arsenit	
Ce	: Seryum	
Cl	: Klor	
cm	: Santimetre	
cp	: Özgül Isı	
Ċr	: Krom	
Er	: Erbiyum	
eV	: Elektronvolt, (J)	
F	: Flor	
Fe	: Demir	
fs	: Femtosaniye	
Ga	: Galyum	
GPa	: Gigapascal	
h	: Planck Sabiti (6,625x10-34 Js/molekül)	
He	: Helyum	
Но	: Holyum	
j	: Joule	
Kr	: Kripton	
k	: Boltzman sabiti, (j.K ⁻¹)	
kHz	: Kilohertz	
kW	: Kilowatt	
Li	: Lityum	
mm	: milimetre	
Mn	: Mangan	
n	: Kırılma İndisi	
Ν	: Azot	
Nd	: Neodyum	
Ne	: Neon	
Ni	: Nikel	
nm	: Nanometre	
ns	: Nanosaniye	
Ο	: Oksijen	
Pr	: Praseodim	
Si	: Silisyum	
Ti	: Titanyum	
Tm	: Tulyum	
W	: Watt	
Xe	: Xenon	
Yb	: Ytterbium	
μm	: Mikrometre	

Kısaltmalar

CIE	: Commission Intenationale de l' Eclairage" (Uluslar Arası Renk Ölçüm Merkezi)	
CW	: Continuos Wave (Sürekli Dalga)	
EDX	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	
FBG	: Fiber Bragg Grating (Fiber Bragg Kırınımı)	
GGG	: Gadolinium Galyum Garnet	
GSGG	: Gadolinium Scandium Alüminyum Garnet	
IR	: Infrared (Kızılaltı)	
Nd:YAG	: Neodyum Yitriyum Alüminyum Garnet	
NIR	: Near Infrared (Yakın Kızılaltı)	
TEA	: Transversely Excited Atmospheric	
UV	: Ultraviyole (Morötesi)	
VIS	: Visible Light (Görünür Işık)	
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy	
XRD	: X-ray Diffraction Spectroscopy	

TİTANYUM MALZEMELERDE LAZER İLE ÜRETİLEN RENKLİ YÜZEYLERİN OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Metallerin lazer ile markalanması endüstride ürünleri tanımlamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Baskı, emülsiyon kaplama ve elektrokimyasal işlem gibi geleneksel yöntemlerin aksine lazer ile markalama; yüksek oranda tekrarlanabilme, temassız ve hızlı işlem gibi avantajlar sunmaktadır. Titanyum, vanadyum ve bakır gibi malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar, markalama esnasında yüzeyde oluşan oksit tabakasının etkisi ile renkli yüzeylerin elde edilebileceğini göstermiştir. Oksit tabakasının kalınlık, kırılma indisi vb. özelliklerinde yapılan kontrollü değişimler ile farklı renklerde yüzeyler elde edilebilmektedir. Temelde bir ısı enerjisi kaynağı olan lazerin başka hiçbir yöntemde olmayan biçimde malzemeye aktardığı ısının kontrol edilebilmesi, lazeri; renkli markalama uygulamalarında çok kullanışlı hale getirmektedir.

Bu tez çalışmasında, kısa atım süreli (nanosaniye) fiber lazer kullanılarak Titanyum Grade 2 alaşımı üzerinde lazer tarama hızında meydana getirilen değişimler ile farklı renklerde yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen renklerin optik özellikleri yansıma spektrumları ile belirlenmiştir. Yüzeylerde oluşan oksit tabakaların kompozisyonel içerik analizi XPS ve XRD ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca mikro çiziklerin markalanan yüzeylere gündelik kullanımdaki etkisinin belirlenebilmesi için mikro çizik testi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Lazerle Renkli Markalama, Mikro Çizik Testi, Titanyum, XPS, XRD.

ANALYSIS OF OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COLORED SURFACES PRODUCED BY LASER ON TITANIUM MATERIALS

ABSTRACT

Laser marking of metals is a common application which is used for identification of products in industry. Unlike printing, emulsion coating and electrochemical processes, laser marking yields advantages such as increased repeatability, non-contact operation and fast processing. Studies on metals such as titanium, vanadium and copper leads to coloured surfaces formation with the effect of oxide layer generation on the surface while marking by laser. Different coloured surfaces can be optained via controlling parameters such as oxide layer thickness, refractive index and etc. Controlling heat energy that is transferred to the material which is impossible by any other method, renders the laser very useful in color marking applications.

In this thesis study short-pulse (nanosecond) fiber laser is utilized to obtain different coloured surfaces on Titanium Grade 2 by changing the scanning speed. Optical properties of subject colours are determined via reflection spectra. Compositional content of oxide layers which are generated on surfaces are analysed by XPS and XRD. Additionally micro scratch tests are performed in order to determine the effect of micro scratches to the marked surfaces.

Keywords: Laser Color Marking, Micro Scratch Test, Titanium, XPS, XRD.

GİRİŞ

Markalama, endüstride ürünün üzerini işaretleyerek tanımlama amacıyla kullanılan bir işlemdir. Mürekkep ile markalama, mekanik oyma, emülsiyon kaplama, elektrolitik oksidasyon markalama yöntemlerinden birkaçıdır. Bu yöntemlerde görülen; kullanılan aletlerin zamanla aşınması, işlemlerin karmaşıklığı ve oluşan renklerin zamanla solması gibi görülen sorunlar lazer ile markalama yönteminde görülmemektedir. Lazer ile markalamanın amacı yüzeyde görsel bir farklılık yaratmaktır. Lazerin bir ısı kaynağı olarak kullanıldığı markalama işlemi, yüzeyde meydana gelen oksit tabakasının etkisi ile renkli yüzeylerin elde edilebileceğini göstermiştir. Lazer parametrelerinin değiştirilmesiyle oksit tabakasının kalınlığında gerçekleştirilen kontrollü değişimler ile farklı renklerde yüzeyler elde edilebilmektedir.

Lazer Teknolojileri ve Uygulamaları başlıklı birinci bölümde, lazerin fiziksel mekanizması ve lazer malzeme etkileşiminin dayandığı teorik temeller incelenmiştir. Başlıca lazer çeşitleri ve endüstride kullanımları hakkında bilgiler verilmiştir.

Lazer ile renkli markalama ve yüzey karakterizasyonu başlıklı ikinci bölümde literadürde geçen markalama ve renkli markalama çalışmaları verilmiş, yüzeyde oluşan renklerin lazer parametreleriyle değişimleri gösterilmiştir. Yüzeyde oluşan renkli yapıların kimyasal ve mekaniksel özellikleri incelenmiştir.

Lazer ile renkli markalama, deneysel çalışma ve analizler başlıklı üçüncü bölümde; Titanyum Grade 2 alaşım ile atmosfer ortamında gerçekleştirilen lazer ile renkli markalanması ele alınmıştır. Yüzeyde oluşan renklerin lazer parametreleriyle değişimi incelenmiş, yüzeylerin içerik bakımından XRD ve XPS, mekanik bakımından mikro çizik testi analizi yorumlanmıştır.

Sonuçlar bölümünde yapılan çalışmalar sonucunda yüzeyde gerçekleşen kimyasal ve mekaniksel analizlerin yorumu yapılmıştır.

1. LAZER TEKNOLOJİLERİ VE UYGULAMALARI

Teorik alt yapısı Einstein tarafından oluşturulan lazer, ilk olarak 1960 yılında Mainman tarafından deneysel olarak gerçekleştirilmiş bir ışık kaynağıdır [1]. Bilinen ışık kaynaklarına göre tek renkli (monochromatic), uyumlu (cohorent) ve yönelimli olan lazer ışığı günümüzde tıbbi uygulamalardan askeri uygulamalara, eğlence sektöründen sanayi uygulamalarına kadar birçok farklı alanda kullanılır.

Bu bölümde lazerlerin çalışma prensipleri, endüstride kullanılan lazer çeşitleri ve sanayide kullanım alanları hakkında bilgiler verilecektir.

1.1. Lazerin Fiziksel Mekanizması

Yirminci yüzyılın en büyük buluşlarından biri olan lazerin (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) temelini, Einstein tarafından ortaya konan uyarılmış ışıma kavramı oluşturur [2]. 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 [3].

Soğurma; atomun foton soğurarak düşük enerji seviyesindeki elektronunun bir üst enerji seviyesine çıkmasıdır (Şekil 1.1). Elektron, sadece iki enerji seviyesindeki farka eşit olan foton tarafından soğurulur [3].



Şekil 1.1. Elektronun soğurulması [4]

Burada h Planck Sabiti (6,625x10⁻³⁴ Js/molekül), v lazer ışığının frekansı, E fotonun enerjisidir. Kendiliğinden ışıma, yüksek enerji seviyesinde bulunan elektronun kendiliğinden foton yayarak düşük enerji seviyesine geçmesine denir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Kendiliğinden ışıma [4]

Uyarılmış ışıma, dışarıdan gelen hv enerjili fotonun uyarması ile yüksek enerji seviyesinde bulunan elektronun düşük enerji seviyesine geçmesidir. Bu olay sonucunda, iki foton yayılır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Uyarılmış Işıma [4]

Şekil 1.1'de gösterilen atomun soğrulmasında; bir foton bir elektronu düşük enerjili E_1 seviyesinden yüksek enerjili E_2 seviyesine uyarabilirse, aynı zamanda bir foton E_2 seviyesindeki bir elektronu E_1 seviyesine indirmek için uyaracaktır. Soğurma durumunda foton yok olacak ve fotonun enerjisi elektrona aktarılacaktır. Uyarılmış ışıma durumunda ise enerji korunumuna göre gelen foton ile aynı enerjide, momentum korunumuna göre aynı doğrultu ve fazda ortama bir foton yayılır. Bu işlemler iki enerji düzeyi arasındaki sayı yoğunluğunu ısısal dengede tutmak için meydana gelir [3].

Isısal denge durumunda herhangi iki enerji seviyesi yoğunlukları arasındaki ilişki Eşitlik (1.1)'deki Boltzmann dağılımı ile verilir [3]:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \tag{1.1}$$

Burada N_2 ve N_1 sırasıyla atomun üst ve alt uyarılmış seviyelerinin sayı yoğunlukları, T denge sıcaklığı ve k Boltzmann sabitidir.

Genelde alt enerji seviyelerinde üst enerji seviyelerine göre daha fazla atom bulunur. Lazer ışınının oluşması için enerji seviyeleri arasında sayı yoğunluğu tersinimini elde ederek kazanç elde etmek gerekir. Atomların bulunduğu ortamdaki soğurma ve kazanç göstergesi olarak ortamdaki foton sayısının artmasıyla sayı yoğunluğu tersinimi elde edilir. Bu şartlar sağlandıktan sonra elde edilen demetin lazer ışığı olarak nitelendirilebilmesi için oluşan demetin şiddetinin doyuma ulaşması gerekir.

Her atomun elektron dizilişi farklıdır. Bu nedenle atom tarafından yayılan ve soğurulan dalgaboyu o atoma özgüdür. Her elementin atomlarında bulunan elektronlar kararlı bir enerji seviyesinde bulunur. Yörüngelerinde kararlı olarak bulunan elektronların dışarıdan bir enerji ile uyararak bir üst enerji seviyesine çıkması ile tekrar eski kararlı konumuna dönmesi sırasında aldığı enerjiyi dışarı salma işlemi lazerin temel prensibini oluşturur [3, 5, 6].

Birçok lazer sisteminde olan dört enerji seviyeli bir sistem ele alalım (Şekil 1.4). Elektron, temel enerji seviyesinden en üst seviye E_4 'e uyarılır. Sırasıyla E_3 , E_2 , E_1 enerji seviyelerine bozunur. Elektronun E_3 'den E_2 'ye bozunma süresinin, E_2 'den E_1 'e bozunma süresinden daha uzun olduğunu varsayalım. Isıl dengede ve sürekli pompalama işlemi ile yoğunluk tersinimi E_3 ve E_2 enerji seviyeleri arasında olur ve bu yoğunluğa giren foton güçlendirilir [5].



Şekil 1.4. Dört enerji seviyeli lazer enerji geçişi diyagramı [5]

Yoğunluk tersinimi ile birlikte uyarılmış ışıma, çıkış ışını güçlendirilebilmesine karşın tek geçiş (elektronların bir kereliğine üst seviden alt seviyeye geçmesi lazer ışını oluşturmaya yetmez) lazer ışını için yeterli değildir. Lazer ışını elde edebilmemiz için atomların çoğunluğunun cohorent (uyumlu) bir şekilde çıkışına katkıda bulunan pozitif geri besleme mekanizmasına ihtiyaç vardır. Bu pozitif geri besleme mekanizmasına rezonatör denir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Basit bir lazer diyagramı [6]

Lazerler temel olarak katı, sıvı veya gaz doldurulmuş bir kazanç ortamı, bu kazanç ortamına dışarıdan verilen enerji ve bu kazanç ortamını iki tarafında bulunan kısmi geçirgen aynalardan oluşur. Başka bir deyişle lazerin temel bileşenleri; aktif madde, pompalama kaynağı ve resonatördür. Kazanç ortamına elektrikle, kimyasal yolla ya da ışık ile verilen enerji, ortamda bulunan atomları uyarır ve bir üst enerji seviyesine çıkmasını sağlar. Uyarılmış atomlar foton yayarak kararlı hale gelirler yani önceki enerji seviyesine geçerler. Yayılan fotonlar aynalardan yansıyarak döner. Atomların çoğunun foton yaymasıyla ışık kuvvetlenir ve kısmi geçirgen aynadan lazer olarak dışarı çıkar [3].

1.2. Lazer Işınının Özellikleri

Lazerlerde, sadece frekansı $v_0 = (E_2 - E_1)/h$ olan, gelen foton ile aynı enerji ve frekansa sahip elektromanyetik dalga güçlendirilebilir, v_0 kesin bir değere sahiptir ve çizgi genişliği olarak adlandırılır. Çizgi genişliği homojen veya homojen olmayan genişleme faktörü ile belirlenir. Sonuç olarak diğer ışık kaynakları ile karşılaştırıldığında bu çizgi genişliği çok dardır. Lazer kovuklarında (cavity) sadece rezonans frekansında salınım meydana gelir. Bu, lazer çizgi genişliğinin daha da

daralmasına neden olur. Bu daralma 10 kat büyüklükte olabilir. Bundan dolayı lazer ışıkları dalgaboyu bakımından saftırlar. Bu özelliğine tek renklilik (monochromatic) denir [7].

Bir elektromanyetik dalga içinde uzaysal ve zamansal olmak üzere iki türlü uyumluluk vardır. Herhangi bir zamanda bir elektromanyetik dalganın dalga cephesi üzerinde aralarında faz farkı bulunan iki nokta ele alındığında, zaman değişmesine rağmen bu iki nokta arasındaki faz farkı değişmiyorsa elektromanyetik dalganın mükemmel uyumlu olduğu söylenir. Dalga cephesi üzerinde sabit bir nokta ele alındığında eğer herhangi bir zamanda, zamanlar arasındaki faz farkı aynı kalıyorsa elektromanyetik dalganın zamansal gecikme periyodu altında zamansal uyumlu olduğu söylenir.

Lazer demetinin rezonans kovuk içerisinden gelmesinin ve dalgaların sadece optik eksen boyunca ilerleyip güçlenmesinin bir sonucu olarak lazer demeti, yüksek derecede yönelimlidir yani sapma açısı çok küçüktür.

Bir ışık kaynağının parlaklığı birim yüzey alanı başına, birim katı açı ile yayılan güç miktarı ile tanımlanır. Gücü P, dairesel demet kesit çapı D ve sapma açısı Θ olan bir demetin yayılma açısı $\pi \Theta^2$ olur ve lazer demetinin parlaklığı;

$$\mathbf{B} = \frac{4\mathbf{P}}{\left(\pi \mathbf{D}\Theta\right)^2} \tag{1.2}$$

ile verilir [7].

Lazer ışığı, aktive olmuş doğal gazların, elementlerin, moleküllerin ve çeşitli kristallerin etkileşimi ile yüksek yoğunlukta, paralel hareket eden, aynı dalga boyundaki elektromanyetik radyasyondan oluşan ışıktır.

1.3. Endüstride Kullanılan Lazerler

1.3.1. Katıhal lazerler

Kazanç ortamı ruby (yakut) kristali olan 694 nm çıkış dalgaboyuna sahip ilk lazer, aynı zamanda katıhal lazeri, 1960 yılında Theodore Maiman tarafından yapılmıştır [1]. Katıhal lazerlerde optik kazanç elde etmek için yakut, safir, forsterit gibi taşların

yanı sıra, içerisine ışıyabilen iyon katkılanmış yüksek saflıktaki birçok sentetik kristal ve cam da aktif ortam olarak kullanılır. Genel olarak silindirik bir çubuk şeklindeki kristalin iki ucu parlatılıp yansıma önleyici bir madde ile kaplanır. Bu kristalin hemen dışına aktif ortamı uyaracak flaş lambalar ya da diyot lazerler yerleştirilir. Ortama Nd³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺, Ce³⁺ gibi nadir toprak iyonları veya Cr⁴⁺, Ti³⁺, Cr²⁺ gibi geçiş metal iyonları katkılandığı zaman geniş bir dalgaboyu aralığında lazer ışını elde etmek mümkündür [8]. Uzun ışıma ömrü ve dar ışıma çizgi genişliğiyle Nd³⁺ en çok tercih edilen katkı iyonudur ve 1064 nm dalgaboyunda ışınım yapar. Lazerin aktif ortamı olarak cam, safir (Al₂O₃), garnet (YAG, GGG, GSGG), vanadat (YVO₄), fluoridler (YLiF₄, YLF) kullanılır. Bu aktif ortamlara ve katkılanan iyonlara göre neodimyum katkılı yttrium alüminyum garnet (Nd:YAG) lazer, yaygın kullanılan katıhal lazeridir. YAG kristali; sağlamlığı, iyi optik kalitesi ve yüksek termal iletkenliğinden dolayı tercih edilmektedir. Nd:YAG Lazer, 1064 nm dalgaboyuna sahip, Enerjisi 1 Joule'e kadar, çıkış gücü Megawattlara kadar çıkabilen yüksek güçlü bir lazerdir. Uygulamaya göre 532, 355, 266 nm dalgaboylarında birinci, ikinci, üçüncü harmonikleri kullanılmaktadır [9].

Katıhal lazerler, diğer lazer sistemlerine göre daha geniş uygulama alanına sahip lazerlerdir. Aktif ortam malzemesinin işlem uygunluğuna göre seçilebilmesi, siteme yükseltici ekleyerek çıkış gücünün arttırılması, ışın profilinin değiştirilmesi gibi esnek özellikleriyle en çok tercih edilen lazerlerdendir [8, 9].

Ticari olarak kullanılan katıhal lazerlerinin çoğunun çıkış gücü 20 W'ın altındadır. Bu sistemler sürekli pompalanan veya Q-anahtarlamalı olup genellikle dalgaboyu dönüştürücüsü içermektedirler. Tekrarlamalı Q-anahtarlamalı lazerler, tekrarlama oranı, kullanılan aktif ortam malzemesine göre 5 ile 100 kHz arasında değişen kısa atımlardan oluşan sürekli bir dalga oluşturur. Bu lazerler; lehim, tel bağlama veya sökme, bellek tamiri, direnç ve entegre devre ince ayarı gibi işlemlerde kullanıldığından elektrik elektronik endüstrisinde çok kullanılır. Sanayide; markalama, duyarlılık noktası saptama, dikiş kaynağı ve mikroişleme gibi işlemlerde kullanılırlar. Tıpta; oftalmolojide görme bozukluğu düzeltme, dermatolojide cilt yenilenmesi, onkolojide iyi huylu prostat hiperplazisi, histeroskopi, ağız ve diş hastalıkları ve bazı cerrahi işlemlerde neşter olarak kullanılır. Araştırmalarda çeşitli malzemelerin elementer ve moleküler analizinde (LIBS ve Raman Spektroskopisi gibi) kullanılırlar [9].

Çıkış gücü 5kW'a kadar varan daha güçlü katıhal lazerleri, delme, kesme, kaynak ve yüzey yapılandırma gibi metal işlemede kullanılırlar. Özellikle birkaç yüz Watt çıkış gücüne sahip lazerlerin sanayide daha geniş bir kullanımı vardır. Daha yüksek güçteki lazerler daha hızlı ve daha kalın malzemelerde kullanılır [9].

Çıkış gücü 1 Watt'ın altında düşük güçteki katıhal lazerler, diyot lazerler tarafından pompalanır ve çoğu durumda rezonatör aynalar kristalin yüzeyine kaplanmıştır. Bu lazerler son derece kararlı, tek dalgaboyu çıkışlı olmakla beraber interferometrik cihazlarda, spektroskopi sistemlerinde ve analitik kimyada kullanılan cihazlarda kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda başka bir lazerin pompalama kaynağı olarak kullanılır [9].

1.3.2. Fiber lazerler

Tez konusu olan Titanyum üzerine renkli markalama Yb fiber lazer ile gerçekleştirildiği için fiber lazerler ayrıntılı olarak verilmiştir.

Son yıllarda fiber lazer makineleri kesme, kaynak, delme gibi birçok malzeme işlemlerinde Nd:YAG ve CO₂ lazer makinelerinin yerini almaktadır. Lazerin keşfinin akabinde 1961 yılında teorik çalışmalarına başlanan ilk fiber lazer 1964 yılında Koester ve Snitzer tarafından geliştirilen Nd+3 katkılı cam fiber lazerdir [10]. İlk sondan pompalı diyot lazer kullanarak pompalı fiber lazer 1974 yılında Stone ve Burrus tarafından geliştirilmiştir. İşin büyük bir kısmı olan temel çalışmaları takiben ilk tek modlu Nd katkılı fiber lazerler 1985 yılında Maers ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. İlk kaplı pompalı (cladding pumped) fiber tasarımı Snitzer tarafından bulunmuştur [11]. Ytterbium katkılı fiber lazerlerin geliştirilmesi 1995-97 yılları arasında Pask, Hanna ve çalışma arkadaşları tarafından Nd katkılı fiber lazerlere alternatif olmuştur [12]. Bu çalışmada ilk kez kaplı (diyot) pompalı Yb fiber lazer üzerinde çalışılmıştır ve 980 ile 1100 nm dalgaboyu aralığında, FBG (Fiber Bragg Grating) kullanılarak tek frekanslı lazer ışını elde edilmiştir. Şekil 1.6'da Ytterbium⁺³ iyonuna ait soğurma ve yayılma spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Yb⁺³soğurma ve yayılma spektrumu [12]



Şekil 1.7. Katkı iyonlarına göre enerji seviyesi diagramları [11]

Fiber lazerde, kazanç ortamı, rezonatör kavite ve optik fiber içinde aynalar vardır. Fiber lazerler katıhal lazerlerin bir alt tipidir. Kazanç ortamı olarak nadir toprak elementleri katkılı (Nd³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺, Pr³⁺, Ho³⁺) fiberler kullanılır. Üç veya dört enerji seviyeli lazer sitemleridir (Şekil 1.7). Aynalar optik rezonatör oluşturmak için kullanılır. Fiber lazerler genellikle bir ve bir kaç diyot lazer tarafından pompalanır. Fiber Lazerlerin dalgaboyu aralığı 400 nm ile 3µm'dir. Optik fiberlerin kompakt tasarımı sayesinde çevreden etkilenmeleri çok düşük bir seviyededir [13]. Şekil 1.8'de bir fiber lazerin yapısına ait çizim görülmektedir.



Şekil 1.8. Fiber Lazer Diagramı [14]

Fiber lazerlerde kazanç ortamı (çift kaplı fiber optik yapı); çekirdek, kılıf ve kaplama denilen 3 yapıdan oluşur. Çekirdek; katkılı silika camından oluşur ve boyutu 10 ile 30 µm arasındadır. Çekirdeğin etrafında onu saran katkılı olmayan silika camından oluşan kılıf vardır. 125 ile 400 µm arasında değişir. Çekirdek ve kılıf etrafında ise genelde akrilattan oluşan bir kaplama vardır. Boyutu 140 ile 550 µm arasında değişen kaplama, koruma amaçlı görev alır. Işın Şekil 1.9'da gösterildiği gibi kılıfın içine yönlendirilir, dış kaplama ile çekirdek arasında sıçrayarak ilerler ve optik fiber boyunca giderek soğurulur [11, 15].



Şekil 1.9. Fiber Lazer Diagramı: Fibere ait yan ve ön görünüş ile indeks profili[15]

Fiber Lazerler genellikle nadir toprak metal iyonlarıyla katkılanmış cam fiber bazlıdır. Fiber lazerler, nadir toprak metal iyonlarla katkılanmış fiberlerle ve uygun geri besleme mekanizmasına sahip optik fiber yükseltici aracılığıyla oluşabilir. Nadir toprak metal iyonları lazer ışınını, fiber lazerin kabul ettiğinden daha düşük bir dalgaboyunda soğurur. Bu, uyarılmış yayılmalar ile ışığın güçlendirilmesine olanak tanır. Böyle katkılanmış fiberler "aktif fiber" olarak tanımlanır ve güçlü ışık hapsinden dolayı yüksek verimlilikte bir kazanç ortamı sağlar [16].

Aktif fiber camı (host glass) için doğru kimyasal bileşimini seçmek çok önemlidir. Örneğin; orta kızılötesi dalgaboyuna sahip lazerler silika fiberlerde 2 µm'den daha yüksek dalgaboylarında soğurum gerçekleştirdiği için ilerleyemez. Tablo 1.1'de yaygın lazer-aktif iyonlar, host camlar ve emisyon dalgaboyları yer almaktadır.

İvan	Host Com	Emiguan Dalgahayu
	Host Call	Emisyon Daigaboyu
Neodimyum (Nd ⁺³)	Silikat ve Fosfat	0,9 - 0,95 μm; 1.03 - 1,1 μm; 1,32 - 1,35 μm
Ytterbium (Yb ⁺³)	Silikat ve Fosfat	0,98 - 1,1 μm
Erbium (Er ⁺³)	Silikat, Fosfat ve Florid	0,55 μm; 1,5 - 1,6 μm; 2,7 μm; 3 μm
Thulium (Tm ⁺³)	Silikat, Germanat ve Florid	0,48 μm; 0,8 μm; 1,45 - 1,53 μm; 1,7 - 2,1 μm
Praseodymium (Pr ⁺³)	Silikat ve Florid	0,49 μm; 0,52 μm; 0,6 μm; 0,635 μm; 1,3 μm
Holmium (Ho ⁺³)	Silikat ve Florozirkonat	2,1 μm; 2,8 - 2,9 μm

Tablo 1.1. En yaygın lazer-aktif iyonlar, host camlar ve emisyon dalgaboyları [16]

Emisyon dalgaboyları seçilen fiber malzemelerle sınırlıdır. Fakat nadir toprak metal iyonlarının enerji seviyesi dağılımına da bağlıdır. Uygun ışık dalgaboyu farklı dopantlar için gereklidir.

Fiber Lazerler pek çok farklı uygulamada kullanılır. Yüksek güç sürekli dalga tek modlu fiber lazerler, çeşitli metallerin kesme ve kaynak için kullanılmaktadır. Qanahtarlamalı fiber lazerler yüksek hassasiyetli delme işlemleri ve ince metal levhaların kesimi için kullanılır. Sürekli dalga modlu, atımlı modlu veya Qanahtarlamalı fiber lazerler tıbbi uygulamalarda, kozmetikte ve estetikte kullanılmaktadır [17].

Fiber Lazerler halen yoğun bir şekilde kullanılmakta olan CO_2 ve Nd:YAG gibi malzeme işleme lazerlerine etkin bir alternatif oluştururlar. Dalgaboyu aralığı,

güvenirlik, yoğunluk, verim ve yüksek performans özellikleriyle lazer teknolojilerinde geniş bir alanda kullanılırlar [17].

1.3.3. Gaz lazerler

Bu lazerlerde lazer ışınını üreten madde gazdır. Gaz, sızdırmaz bir tüp içerisine konarak bu tüp elektrotlarla uyarılır. Lazerin kullanım alanına göre içerisinde kullanılan gaz karışımı farklılık gösterir. Yaygın olarak kullanılan gaz lazerler: helium neon lazerler, helium cadmium lazerler (metal-buhar lazeri), soygaz iyon lazerler (argon, kripton), karbon dioksit lazerler ve excimer lazerlerdir [5].

Keşfedilen ikinci lazer He-Ne lazeridir. Güç kaynağından kaviteye akım verildiğinde tüp içinde elektron akımı deşarj olarak He atomlarını uyarırlar. Üst enerji seviyesine geçen He atomları Ne atomlarını uyarırlar. Uyarılmış Ne atomları tekrar temel enerji seviyelerine geldiğinde kırmızı renkte foton yayar [18].

Daha sonra yapılan çalışmalar ile CO_2 lazerler geliştirilmiştir. Bu lazerler gerek ışının dalgaboyu (10,6 µm) gerekse yüksek güçleri sayesinde sanayide oldukça yaygın kullanılmaya başlamıştır. Özellikle plastik ve ahşap malzemelerin işlenmesinde ve kesilmesinde yaygın olarak kullanılırlar. Bu dalgaboyundaki ışın su moleküllerini iyi soğurduğu için estetik, kozmetik ve dermatoloji gibi tıpta büyük bir kullanım alanına sahiptir. Çok güçlü CO_2 lazerler bazı metallerin kaynağında, kesiminde ve markalamasında kullanılır [5, 19].

1.3.4. Sıvı lazerler

Sıvı lazerinde ortam olarak bir çözücü içinde organik boya kullanılır. Flaş tüpünün patlaması ile sıvı harekete geçirilir. Bu sırada boya moleküllerinin enerji düzeyleri yükseltilerek foton üretilir. Bu işlem dahili aynaların geri besleme işlemi yapıncaya kadar sürer. Atomların tüp içinde gidip gelme hareketi bir miktar ışığın kısmi yansıtıcı aynadan lazer ışını olarak çıkmasına kadar devam eder. Sıvı lazerleri, ayarlanabilen prizması nedeniyle özellikle kimyasal analiz işlemleri için uygundur. Ayarlanabilen prizma aracılığıyla, ayarlanan prizma açısına göre değişik renk ve dalga boyları elde edilir [19].

Sıvı lazerlerde genel olarak üç lazer boyası kullanılır. Polymethine boyaları 700 ile 1500 nm dalgaboyu aralığında, Xanthene boyası görünür bölgede, Coumarin 350 -520 nm dalgaboyu aralığında ışıma yapar [5].

1.4. Lazer Malzeme Etkileşimi

Lazerler; yüksek işlem hızı, yüksek kalite, düşük ısısal zarar, kolay işlem kontrolü gibi özelliklerinden dolayı diğer işlem çeşitlerine göre daha çok tercih edilirler [9]. Malzeme yüzeyinde gerçekleştirilen modifikasyon ile malzemelerin mekanik, optik, kimyasal özellikleri değiştirilerek malzemelerin uygulamalardaki verimlilikleri arttırılmaya çalışılır [8]. Malzeme işlemede lazerin en büyük avantajlarından biri de malzemenin herhangi bir yerinde depolanan enerjiyi kontrol etmektir. Seçilen lazer parametreleri ile bu kontrol sağlanır ve malzeme üzerinde istenilen modifikasyon elde edilir [3].

1.4.1. Lazer ışınının soğurulması

Lazer ışını malzeme yüzeyine geldiğinde; bir kısmı yüzeyden yansır, geri kalan kısmı malzeme içerisine doğru ilerler. Yüzeyden yansıyan ışın; gelen ışığın dalgaboyuna [20], bant yapısına, plazma salınımına ve malzemenin fazında neden olduğu değişimden dolayı malzemenin sıcaklığına bağlılık gösterir [21]. Yüzeyden yansıyan ışın R, polarizasyona ve θ_i geliş açısına aynı zamanda havanın kırılma indisi n₁ ve malzemenin kırılma indisi n₂ ye bağlıdır. Işığın s-polarize ve p-polarize bileşenleri için yansıma katsayıları Fresnel denklemleriyle hesaplanabilir [22].

$$\mathbf{R}_{s} = \left(\frac{\mathbf{E}_{r}}{\mathbf{E}_{i}}\right)^{2} = \left(\frac{\mathbf{n}_{1}\cos(\theta_{i}) - \mathbf{n}_{2}\cos(\theta_{t})}{\mathbf{n}_{1}\cos(\theta_{i}) + \mathbf{n}_{2}\cos(\theta_{t})}\right)^{2}$$
(1.3)

$$\mathbf{R}_{p} = \left(\frac{\mathbf{E}_{r}}{\mathbf{E}_{i}}\right)^{2} = \left(\frac{\mathbf{n}_{1}\cos(\theta_{t}) - \mathbf{n}_{2}\cos(\theta_{i})}{\mathbf{n}_{1}\cos(\theta_{t}) + \mathbf{n}_{2}\cos(\theta_{i})}\right)^{2}$$
(1.4)

Bu denklemler ile transmisyon katsayıları da $T_s=1-R_s$ ve $T_p=1-R_p$ formülleriyle verilir. Normalden gelen ışık ise;

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{s} = \mathbf{R}_{p} = \left(\frac{\mathbf{n}_{1} - \mathbf{n}_{2}}{\mathbf{n}_{1} + \mathbf{n}_{2}}\right)^{2}$$
(1.5)

ile ifade edilir.

Malzemenin içindeyse; soğurulma malzemenin kalınlığına ve soğurma katsayısı α 'ya bağlı olarak ışık şiddetinin azalmasına neden olur. Genel olarak α , dalgaboyu ve sıcaklığın bir fonksiyonudur fakat α sabiti için, Beer-Lambert yasasına göre ışık şiddeti I, malzemedeki ilerleme derinliği z ile exponensiyel olarak azalır [20].

$$\mathbf{I}(\mathbf{z}) = \mathbf{I}_0 e^{-\alpha \mathbf{z}} \tag{1.6}$$

Burada I₀; yansımadan meydana gelen kayıplar elendiğinde yüzeyin hemen altındaki şiddettir. Şiddet değerinin değişim derecesinin büyüklüğü hacimsel enerji birikim oranını (α I₀e^{- α z}) verir. Burada 1/ α oranı optik nüfuz etme veya deri kalınlığı olarak tanımlanır. Bu değer, yüzeydeki ışık şiddetinin 1/e oranında düştüğü derinliktir (e:log). Lazer-malzeme etkileşiminde ısı aktarımı malzeme yüzeyine yakın bölgelerde gerçekleşir [20].

1.4.2. Lazer malzeme etkileşiminde ısı transferi

Lazer ile malzeme etkileşmesinin ilk aşaması, lazer ışınının metal içindeki elektronlar ile birleşimini içerir [23]. Metal hedeflerde soğurma, hedefin yüzeye yakın elektronların "Ters Frenleme Işını" (Inverse Bremsstrahlung) yoluyla enerji kazanmaları ile gerçekleşir [24]. Daha sonra enerji çarpışma yoluyla fononlara aktarılır. Uyarılmış elektronların enerjilerinin fononlara aktarması ve ısısal olarak dengeye ulaşma (termalizasyon) süresi malzemeye ve malzemedeki mekanizmaya özeldir [20,25]. Genel olarak herhangi bir malzemedeki lazer soğrulması o malzemenin sıcaklığı ile değişecektir. Sıcaklıktaki değişim zamanın t ve konumun x fonksiyonudur. Bu, Isı Denklemiyle (Heat Equation) açıklanır:

$$\rho(\mathbf{T})\mathbf{c}_{p}(\mathbf{T})\frac{\partial \mathbf{T}(\mathbf{x},t)}{\partial t} - \nabla \left[\kappa(\mathbf{T})\nabla \mathbf{T}(\mathbf{x},t)\right] + \rho(\mathbf{T})\mathbf{c}_{p}(\mathbf{T})\boldsymbol{v}_{z}\nabla \mathbf{T}(\mathbf{x},t) = \mathbf{Q}(\mathbf{x},t)$$
(1.7)

Burada $\rho(T)$ kütle yoğunluğu, $c_p(T)$ sabit basınçtaki özgül 1s1, v_z işlenen malzemedeki lazer hızı ve κ termal iletkenliktir. Malzeme işlemenin izotropik olduğunu varsayarsak, malzemenin 1s1 yayınımı D:

$$D = \frac{\kappa}{\rho \cdot c_{p}}$$
(1.8)

ile verilir. Malzemeyi sonlu kalınlıkta (z ekseni) sonsuz levha (x, y ekseni) varsayarak, sıcaklıktaki değişim ΔT tek boyutlu bir problem olarak görülebilir ($\Delta T(z,t)$). Buna göre Isı Denklemi;

$$\frac{\kappa}{D}\frac{\partial\theta}{\partial t} - \kappa\nabla^2\theta = Q \tag{1.9}$$

olarak yeniden yazılır. Q, Kirchhoff dönüşümü olarak adlandırılır (izotropik malzeme için):

$$Q(T) = \int_{T(\infty)}^{T} \frac{\kappa(T')}{\kappa(T(\infty))} dT'$$
(1.10)

Isı denklemini çözmek için iki sınır koşulunu bilmek gerekir. Birincisi; sıcaklık ortam/işlenen malzeme arayüzeyinde süreklidir. İkincisi, ısı akısı korunumudur. Sonuç olarak integral dönüşümleri ve Green fonksiyonu kullanılarak analitik bir çözüm elde edilir. Gauss uzaysal yoğunluk dağılımı ile birim zamandaki tek dikdörtgen atım için yüzeydeki sıcaklık,

$$T = T_0 + \frac{2AI_0}{\sqrt{\pi k}} (Dt)^{1/2}$$
(1.11)

ile verilir. Burada T_0 oda sıcaklığı, A malzeme yüzeyinin soğurganlığı, I_0 gelen ışının şiddeti, k termal iletkenlik, D ısı yayınımı ve t etkileşim süresidir [20, 25].

Mikro ve nanosaniye atım uzunluğuna sahip lazerler ile yapılan yüzey yapılandırma işlemlerinde baskın olan süreç; ısı iletimi, buharlaşma ve plazma oluşumudur [26]. Fototermal olarak adlandırılan bu süreçte, lazer atım enerjisi malzemenin yüzeyi tarafından soğurulur ve ısı iletimi bir sıcaklık alanının oluşumuna neden olur. Ulaşılan sıcaklığa bağlı olarak malzeme erir, buharlaşır veya plazma durumuna geçer. Bu tür bir süreçte malzemenin erimesi sonucu, belirgin bir ısıdan etkilenmiş bölge (Heat Affected Zone; HAZ), yüzey atıkları ve mekanik çatlaklar gibi yapılar oluşur [27].

Lazer ile yüzey yapılandırma işlemlerinden biri de ablasyondur. Lazer ablasyon, malzemenin lazer enerjisini soğurarak yüzeyden kaldırılması işlemidir. Üç tip ablasyon vardır (Şekil 1.10). Fototermal ablasyon, lazer uyarma enerjisinin yüzeyde ısıya dönüştüğü ablasyon çeşididir. Spektrumun görünür ve kızılötesi bölgelerindeki dalgaboyuna sahip lazerlerde görülür. Uzun atımlı ya da sürekli lazerler ile yüzeyde artan ısı; erimeye ve buharlaşmaya sebep olur. Fotomekanik ablasyon sürecinde kısa atımlı ışımalar yüzeydeki sıcaklığın hızlı bir şekilde değişmesine neden olur. Buna ısınan malzemenin ani ısıl genleşmesi ve yüzeyde hızlıca ve ardarda oluşan gerilmeler eşlik eder. Fotokimyasal ablasyon, yüzeydeki fotonların ısıya gerek duymadan kovalent bağlarının ayrılması sürecidir. Spektrumun yüksek enerjili fotonların bulunduğu morötesi dalgaboyuna sahip lazer ışımalarında gerçekleşir [28].



Şekil 1.10. Ablasyon çeşitleri [28]

Lazerin atım uzunluğu ablasyon sürecini önemli derecede etkiler. Genellikle atım uzunluğu kısaldıkça, enerji hızlı bir şekilde yüzeye aktarılacağından malzeme üzerinde hızlıca enerji birikmekte olup malzemenin daha çabuk uzaklaştırılmasına yol açar. Lazer tarafından uyarılmış malzeme ortamdan uzaklaşmadan önce etrafındaki malzemeye enerjisini aktarmak için çok kısa bir süreye sahiptir. Bu nedenle işlemin yapıldığı hacim optik penetrasyon derinliğinin lazerin uzaysal profilinin etkileri görülür. Geri kalan malzemede daha az artık enerji vardır. Bu da ısıdan etkilenen bölgeyi azaltır (Şekil 1.11) [20].



Şekil 1.11. 100 µm kalınlığındaki çelik levhanın delinmesindeki lazer ablasyon etkileri; (a) 200 fs, 120 µJ, F=0,5 J/cm², 780 nm'deki lazer atımları ile (b) 3,3 ns, 1 mJ, F=4,2 J/cm², 780 nm'deki lazer atımları ile (c) Excimer lazer ablasyonu (193nm'deki 300 atım) [20]

1.5. Lazer Uygulamaları

İlerleyen yıllarda yapılan çalışmalarla beraber lazerler sanayide kullanılmaya başlamış ve konvansiyonel yöntem ve tekniklerin yerini almaya başlamıştır. Yüksek güçleri, odaksal enerji yoğunlukları, üretim bantları ve robotlara entegre olabilirliği, mobilite kabiliyeti, sürekli dalga mod ve atımlı mod özellikleriyle, imalat sanayinde üretimin birçok kademesinde, malzemelerin işlenmesinde, ölçümlerinde, analizlerinde, kalite kontrollerinde, üretimin otomasyonunda lazerlerin kullanımı artmakta ve yaygınlaşmaktadır [29]. Tıpta birçok hastalığın tanısında, tedavisinde kullanıldığı gibi savunma sanayinde de lazerli silahlar üretilmektedir [29, 30]. Bilgisayar, elektronik, iletişim, eğlence sektörlerinde de lazerler yaygın olarak kullanılmaktadırlar [29]. Şekil 1.12'de lazerlerin hangi alanlarda hangi amaçlarla kullanıldığı gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Lazerlerin uygulama alanları [31]

1.5.1. Lazer ile yüzey yapılandırma

Yüzeylerinde oluşturulan mikro ve nanoyapılar sayesinde fonksiyonel malzemeler üretmek son zamanlarda üzerinde yoğun çalışmalar gerçekleştirilen alanlar arasında yer almaktadır. Malzeme yüzeyinde gerçekleştirilen modifikasyon ile malzemelerin mekanik, optik, kimyasal özelikleri değiştirilerek malzemelerin uygulamalardaki verimlilikleri arttırılmaya çalışılır [32]. Atımlı lazerler ile gerçekleştirilen çalışmalarda malzeme yüzeyinde periyodik yapılar oluşturulabilir. İlk olarak Birnbaum tarafından gözlemlenen bu yapılar "lazer kaynaklı periyodik yüzey yapıları" olarak adlandırılır [33]. Lazer kaynaklı periyodik yüzey yapıları metaller, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olmak üzere birçok farklı malzemede gözlenmiştir.



Şekil 1.13. Femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile su tutmazlık özelliği kazandırılan yüzeyler; (a) Paslanmaz çelik, (b) Polipropilen [34]

Groenendijk tarafından femtosaniye atım uzunluğuna sahip bir lazer ile yapılan çalışmada paslanmaz çelik ve polipropilen yüzeylere su tutmazlık (hidrofobiklik) özelliği kazandırılmıştır (Şekil1.13) [34]. Son yıllarda yüzey yapılandırması bakımından dikkat çeken bu özellik "Lotus etkisi" ile açıklanır. Bu etki yüzeyin kendi kendini temizleme etkisidir. Lazer kaynaklı periyodik yüzey yapı çalışmalarının temel hedefi; malzemelerin mekanik ve kimyasal özelliklerini kontrol etmek ve geliştirmektir. 0,193 – 10,6 µm dalgaboyu aralığında ışıma veren mikro ve femtosaniye atım uzunluğu aralığındaki birçok farklı lazer ile gözlenmiştir [34].

Lazer; çeşitli malzemelerin yüzeyi ile etkileşen yüksek bir ısıl işlem kaynağıdır. Isıl işlem; malzemenin içyapı özelliklerini değiştirmek amacıyla yapılan, ısıtma ve soğutma işlemleri ile yüzeye istenilen özelliklerin kazandırılmasıdır. Lazer ile malzemenin metalurjik yapısını değiştirmek, yüzeyi sertleştirmek ve malzemenin

aşınma direncini arttırmak mümkündür. Lazer ışınıyla gerçekleştirilen ısıl işlem, yüzeyi lokal olarak eritmeden ısıtma işlemidir [20,35]. İşlemin temiz bir ortamda yapılması, parçanın soğuk kalması sağlanabildiği için çok hızlı sertleştirme yapılabilmesi ile gerilmelerin ve deformasyonların olmaması, herhangi bir mekanik temas olmadan işlemin yapılabilmesi ve işlemin tamamen kontrol altında olması lazer ile malzeme işlemenin en büyük avantajlarındandır. Sürtünmeler sonucu oluşan veya yüksek basınç altında çalışmayla ortaya çıkan aşınmalara karşı korunmak için ısıl işlemin Fiber Lazer ile yapılması alevle sertleştirme ve indüksiyonla sertleştirme gibi geleneksel yöntemlere kıyasla yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı çok daha kullanışlıdır. Lazer ile yüzey ısıl işlem üç başlıkta incelenmektedir [35];

- Isıtma: Tavlama, Sertleştirme,
- Eritme: Alaşımlama, Kaplama, Sırlama, Tane Küçültmesi
- Şoklama: Şoklamayla sertleştirme

Lazerle yüzey sertleştirme yöntemlerinde, ısıl işlem sırasında, malzeme ergime sıcaklığının altında belli bir sıcaklığa kadar lokal olarak ısıtılır. İnce levhalarda kesit alanın tamamı ısıtılırken, kalın cidarlarda sadece yüzey katmanı ısıtılır. Bu yöntem, malzemenin tamamını ısıtmak yerine bir kaç saniyelik zaman dilimleri ile yüzeyin bir kısmını ısıtmayı sağlar. Toplam ısı girdisi, en yüksek sıcaklık ve soğutma miktarı sıcaklık kontrolü ile özel olarak ayarlanabilir. Lazer ile yüzey sertleştirme malzemenin erime sıcaklığının hemen altındaki sıcaklıklarda malzeme yüzeyinde atomların pozisyon değiştirmesine (austenization-östenizasyon) neden olur [36]. Lazer geçişinin ardından yüzey hızlı bir şekilde soğur. Hızlı soğuma malzemenin orijinal yapısına dönmesini engeller ve bu yapının yerine yüzeyde martenzit(Şekil 1.14) bir yapı oluşur.



Şekil 1.14. Lazer ile yüzey sertleştirme yapısı [36]

Lazer ile gerçekleştirilen diğer bir uygulama ise genellikle birkaç nanosaniye atım uzunluğuna sahip Q-anahtarlamalı Nd:YAG lazer ile yapılan şoklama işlemiyle metal malzemelerin aşınma, yorulma ve korozyon direncinin geliştirilmesidir. Bu yöntemde malzeme yüzeyi siyah boya, plastik ya da metalik folyo bant gibi mat bir tabakayla kaplanır. İşlenecek olan malzeme saydam bir ortama konur. Lazer ışını bu saydam ortamı geçer ve ilk olarak mat yüzeyle etkileşime girer. Mat yüzey buharlaşır ve yüzey üzerinde plazma oluşur. Plazma, saydam ortam tarafından hapsedildiği için buharlaşan yüzeyde yüksek basınç olmasına neden olur ve lazer atım süresinin sonuna kadar lazer enerjisini soğurur. İşlemin çok hızlı ve oluşan basıncın çok yüksek olmasından dolayı malzemede ve hapsedilmiş ortamda şok dalgaları meydana gelir ve şok dalgaları sayesinde yüzeyde plastik deformasyon meydana gelir. Lazer atımları durduğunda ise yüzeydeki basınç ortamı ortadan kalkar ve çevreleyen yapı deforme olmuş yüzey ile etkileşime girer. Bu da işlenen yüzeyde artık gerilmeleri yaratmaktadır [37]. Şekil 1.15'te lazer şok işlemine ait şematik bir görüntü yer almaktadır.



Şekil 1.15. Lazer şoklama işleminin şematik görünümü [38]

1.5.2. Lazer ile kesme

Lazer ile kesim teknikleri kesim yüzeyinden malzeme ayırma mekanizmaları göz önünde bulundurulduğunda iki gruba ayrılabilir.

Bunlardan birincisi eritme ile kesmedir (Şekil 1.16). Bu teknikte lazer malzemeyi ısıtarak eritecek enerjiyi sağlar ancak erimiş malzemeyi işleme bölgesinden uzaklaştıracak enerjiyi sağlayamaz. Erimiş malzemeyi işleme bölgesinden uzaklaştırmak için eşeksenli (coaxial) yüksek basınç gaz jeti kullanılır. Eritmeyle kesme yöntemi, işleme bölgesine ilave olarak oksijen verilmesi suretiyle bir kimyasal reaksiyonla desteklenerek de gerçekleştirilebilir.



Şekil 1.16. Eritme kesme etkileşim bölgesinin temsili kesit çizimi [39]

İkinci yöntem ablasyon yöntemidir (Şekil 1.17). Bu yöntemde atımlı lazer ışınımı veya yüksek parlaklıklı CW lazerler, lazerin malzemeyle etkileşime girdiği yüzeyde buharlaşma sonucu plazma oluşumuna neden olur. Eriyikin işleme bölgesinden uzaklaştırılmasında, gaz-eriyik arayüzeyindeki basınç gradyeninden yararlanılır. Böylece bu yöntemde erimiş malzemenin işleme bölgesinden uzaklaştırılması için harici gaz jetine ihtiyaç duyulmamaktadır. Ablasyon kesme yöntemi atım süresine göre sınıflandırılır. Bunlar kısa atımlı ve ultra kısa atımlı lazerle kesim yöntemleri olarak adlandırılır [39].



Şekil 1.17. Ablasyon kesme bölgesinin temsili kesit çizimi [39]

1.5.3. Lazer ile kaynak

Lazer ile kaynak yöntemi, kısa süre içinde gerçekleşen bir eritme ve birleştirme işlemidir. Bu yöntem ile kaynak yapılacak malzemelerin birbirine temas eden yüzeyleri lazer ışını ile eritilir ve bu eritilen bölgenin soğumasıyla birlikte birbirine tutunması sağlanır. Lazer ışınlarının çok küçük bir alanda yüksek enerji yoğunluğu sağlaması nedeniyle ark kaynağı, plazma kaynağı gibi diğer kaynak yöntemlerine göre daha tercih edilebilirdir. Lazer ışınları fiber bir kablo ile her yere taşınabildiği için vakum ortamda yapılan elektron kaynağa göre hareket edebilme imkanı tanır. Lazer ile kaynak yönteminin diğer kaynak yöntemlerine göre aşağıda verilen avantajları sağlar:

- Yüksek kaynak hızı
- Minimum kaynak genişliği
- Isı nedeni ile malzemenin diğer bölgelerinde oluşabilecek yamulmaların minimum olması
- Farklı malzemelerin kaynağının yapılması
- Oda sıcaklığında kullanım
- Bilgisayar kontrollü olabilmesi

Lazer ile kaynak işlemi için kullanılan üç çeşit lazer vardır. CO_2 lazeri, Nd:YAG ve Diyot lazerler. Nd:YAG ve CO_2 lazerler elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde ışıma verirler ve iletken metaller tarafından çok iyi soğurulur. Nd:YAG lazerler optik aletler yardımı ile 25 µm spot elde edebilecek şekilde odaklanırken CO₂ lazerler ile 75-100 µm spot elde edilebilir. Bunun yanı sıra Nd:YAG lazeri ile elde edilen güç maksimum 4000 W iken CO₂ lazerleri ile 10000 W çıkış gücü elde etmek mümkündür. Bu büyük farklar nedeni ile bu iki tip lazer malzeme işlemenin değişik uygulama alanlarında kullanılmaktadır [40]. Yüksek güçlü diyot lazerlerin dalgaboyu GaAs kristali içine katkı yapılan maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. (Al;780-800 nm, indium; 880-1100 nm, fosfor; 630-690 nm) genelde katkı maddesi olarak alüminyum kullanılır ve yaklaşık dalgaboyu 808 nm dir.

1.5.4. Lazer ile delme

Delme işlemi lazerle malzeme işleme uygulamaları içinde kullanılmış ilk yöntemlerden biridir. Günümüzde lazerle delme işlemleri mikro işleme alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulama örnekleri kalite, işleme süresi, maliyet ve diğer şartlar göz önünde bulundurulduğunda çeşitlilik göstermektedir. Şekil 1.18'de lazerle delme yöntemleri gösterilmektedir [39].



Şekil 1.18. Lazerle delme yöntemleri [39]

Tek atımlı delme, lazerle delme işlemi tek atımlı delme işlemleri arasında en basit olanıdır. Hızlı ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Yalnızca bir lazer atımı hedefe vurarak tam delme işlemini geçekleştirir. Bu yöntem genellikle atımlı katıhal lazerleri ile gerçekleştirilir. Eriyikin delme bölgesinden uzaklaşma hızı atım süresinin uzunluğuna bağlıdır.

Tek atımlı delme yönteminde malzeme kalınlığı çeliklerde genellikle 1 mm'dir. Bu yöntemle delinmiş malzemelerde iş parçasının arka tarafında çap düşümü gözlenir. Tek atımlı delme işleminin en yaygın kullanıldığı alan filtre elemanları üretimidir.

Perküsyon çok atımlı delme yöntemi çok sayıda lazer atımının aynı noktaya gönderilerek iş parçası üzerinde delik delme işlemidir. Tek atımlı delme işlemine göre avantajı hem deliğin daha düzgün çıkması hem de delik derinliğinin daha fazla olmasıdır. Derinlik/çap oranı 30'a kadar çıkabilmektedir [39]. Bu uygulamanın yaygın örneği turbo motor pervanelerinin soğutma kanalları ve çok katmanlı elektronik paketleme elemanlarıdır. Perküsyon delme yöntemi tek atımlı delme yöntemine göre daha uzun işlem süresi gerektiriyor olsa bile yine de düşük maliyetli bir delme yöntemidir.

Trepan delme yöntemi iki aşamalı bir yöntemdir. İlk aşaması bir deliğin perküsyon yöntemi ile delinmesi ikinci aşaması ise kapalı bir yol boyunca kesme hareketidir. Böylece büyük bir delik elde edilmiş olur. Bu yöntem çoğu zaman uzun atımlı lazerlerle uygulanır. Uygulama alanları perküsyon delme yöntemi ile benzerdir.

Helisel delme yöntemi, lazerle delme yöntemleri arasında en yüksek kaliteli yöntemdir. Trepan delme yönteminin tersine bu yöntemde lazer kaynağı birden fazla tur dönerek delme işlemi gerçekleştirilir. Diğer bir deyişle Helisel delme yöntemi çok aşamalı bir trepan delmedir. Ancak bu yöntemde her bir atımda yüzeyden kaldırılan malzeme miktarı daha azdır. Böylece daha hassas sonuçlar alınmaktadır ve iş parçasına düşen ısıl yük azalmaktadır. Bu yöntemde derinlik/çap oranı 70'e kadar çıkabilmektedir ve delik çapları 15µm ila birkaç 100 µm arasında değişmektedir [39].
2. LAZER İLE RENKLİ MARKALAMA VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Günümüzde üretimin artmasıyla birlikte ürünleri üretim hattından son tüketim tarihine kadar kalıcı bir şekilde tanımlanma ihtiyacı doğmuştur. Lazer ile markalama, birçok malzemeye uygulanabilen bir çeşit modern ve kalıcı oymacılık olarak tanımlanabilir.

Bu bölümde yapılan markalama ve renkli markalama çalışmaları, markalanan yüzeylerin renk değişimi ile kimyasal ve mekaniksel özellikleri verilecektir.

2.1. Lazer ile Markalama

Markalama, sanayide ürünün üzerini işaretleyerek tanımlama amacıyla kullanılan bir işlemdir. Bilinen birçok markalama yöntemi vardır. Mürekkep ile markalama, mekanik oyma, emülsiyon kaplama, elektrolitik oksidasyon (anodizasyon) gibi elektrokimyasal yöntemlerdir [41, 42].

Lazer ışını kolaylıkla 30 µm'nin altına odaklanabildiği için küçük karakterde markalamalar yapılabilir. Cam ya da polipropilen gibi baskı yapması zor olan malzemeler lazer ile işlenebilir [43]. Diğer markalama yöntemlerinden mekanik oyma; kullanılan aletlerin aşınmasına neden olur. Emülsiyon kaplama ve elektrolitik oksidasyon gibi kimyasal yöntemlerde; metal iyonların değişmesi rengi tekrar elde etmeyi zor kılar ve bu şekilde ancak sınırlı sayıda renkler elde edilebilir [44]. Bu yöntemlerin uygulama işlemlerinin karmaşıklığı ve oluşan renklerin zamanla solması gibi sorunlar varken lazer ile markalama işleminde bu sorunların hiçbiriyle karşılaşılmamaktadır.

Lazer ile markalamada lazerlerin hemen her tipi kullanılmaktadır. Q-anahtarlamalı, atımlı ve sürekli katıhal lazerleri, düşük (< 10 W) ve yüksek (kW) güçlü CO₂ lazerler ile excimer lazerler çoğunlukla kullanılan lazerler arasındadır [43]. Markalama işlemi için kullanılan lazerler, dalgaboyları ve yüzeyde oluşan spot çapları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Dalgaboyu Lazer Tipi		Atımlı/Sürekli (t _p atım süresi)	Yüzeyde oluşturduğu spot çapı
KATI HAL LAZER			
1064 nm	Nd:YAG	Q anahtarlamalı/atımlı/sürekli t _p 150 ns	80 µm
	Nd:YVO4 veya Vanadat	Q anahtarlamalı t_p 10 ns	50 µm
	Fiber Lazer	Sürekli 100 W	50 µm
		Atımlı 20 W, t _p 50 ns Q anahtarlamalı/sürekli, t _p 150	50 µm
532 nm	 harmonik Nd:YAG harmonik 	ns	50 µm
	Nd:Vanadat	Q anahtarlamalı t _p 10 ns	30 µm
355 nm	 harmonik Nd:YAG harmonik 	Q anahtarlamalı t _p 100 ns	20 µm
	Nd:Vanadat	Q anahtarlamalı / mod-kilitli t. 100 ns	20 µm
266 nm	4. Harmonik Nd:YAG	Q anahtarlamalı t _p 10 ns	15 μm
GAZ LAZER			
10,6 µm	CO ₂ sızdırmaz tüp	sürekli 20 W	150 μm
	CO ₂ TEA	Atımlı 10 - 20 W, t _p 70 ns	200 µm
457.0	CO ₂ hızlı eksenel	sürekli 1 - 10 kW	300 μm
457,9 nm	Ar-10n	surekli 60 mW	2 μm
488 nm	Ar-ion	sürekli 300 mW	$2 \mu m$
632.8 nm	He-Ne	sürekli 30 mW	2 μm
510,5 / 578,2 nm	Bakır buharı	Atımlı 25 W, t_p 30 ns	20 μm
EXCIMER LAZER			
351 nm	XeF	Atımlı	< 1 µm
308 nm	XeCl	Atımlı	<1 μm
248 nm	KrF	Atımlı	< 1 µm
248 nm	KrF	Femto	< 1 µm
222 nm	KrCl	Atımlı	$< 1 \ \mu m$
193 nm	ArF	Atımlı	< 1 µm
157 nm	F_2	Atımlı	< 1 µm

Tablo 2.1. Markalama için kullanılan lazerler [43]

Lazer markalamanın amacı malzeme yüzeyinde görsel farklılık yaratmaktır. Bu farklılık yüzeyde renk değişimi ya da yansıtıcı parlaklığın değişimi ile elde edilebilir [45]. Malzemelere göre renk ya da yansıtıcılığın değişimi Tablo 2.2'te verilmiştir.

Tablo 2.2. Malzemelere göre renkte veya yansıtıcılıktaki değişim Y=yansımadaki değişim, R=renklenmedeki değişim, -=düşük kontrast, +=normal kontrast, ++=yüksek kontrast [43]

İslam Türü	Malzeme					
işieni i ui u	Metal	Cam	Silikon	Seramik	Polimer	
Ablasyon	Y +	Y +	Y +	Y -	Y -	
Oksidasyon	R++				Y -	
Eritme	Y +	Y +	Y +	Y -	Y -	

Lazer ile markalama işleminde, markalanan yüzeyin net okunabilirliği yani, yüzeyin markalamadan önceki ve markalandıktan sonraki hali arasında yansıtıcı parlaklığın değişimi markalamanın kalitesini belirler [46]. Qi ve çalışma arkadaşları paslanmaz çelik ile yaptıkları çalışmada markalama kalitesinin lazer parametreleriyle değişimini incelemiştir [47]. Q-anahtarlamalı Nd: YAG lazer ile yapılan bu çalışmada, lazerin atım frekansı ile markalamanın genişliği ve derinliği arasındaki ilişki araştırılmıştır.



Şekil 2.1. Atım frekansı ile yüzeydeki değişimler [47]



Şekil 2.2'den görüldüğü üzere markalanan alanın genişliğinde fark yaratacak bir değişim olmamıştır. Diğer yandan lazer atım frekansının değişimi markalanan alanın derinliğinin değişiminde büyük ölçüde etkili olmuştur. Şekil 2.1'deki markalanan alanlarda, atım frekansının arttırılmasıyla yüzeyde en kaliteli markalama elde edilmiştir [47].

2.2. Lazer ile Renkli Markalama

Lazer ile renkli markalama 1999 yılından bu yana bilinen bir yöntemdir. Renkli markalamadan önceki dönemde lazerler tıpkı mekanik oymadaki gibi metallerin yüzeyinde bir çeşit oyma yapmak için kullanılırdı. Oyulan yüzeyler pürüzlü olup koyu kahverengine sahipti [48]. 2000 yılında H. Zeng ve G.C. Lim tarafından alınan patentte, lazer parametrelerinin değiştirilmesiyle paslanmaz çelik ve titanyum gibi yüzeylerde renkli markalamanın yapılabildiği gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda yüzeydeki renk değişiminin nedenleri araştırılmıştır [49].

Metallerin lazer ile renkli markalanmasında iki ana yöntem vardır [44,50]. Birincisi, lazeri bir ısı kaynağı gibi kullanılarak yüzeyde saydam ya da yarı saydam bir oksit tabakası oluşturmasıdır. Bu oluşan ince filmin oksit yüzeyinden ve metal yüzeyinden yansıyan ışık, yapıcı ve yıkıcı girişimler yaparak metal yüzeyindeki renkleri oluşturur (Şekil 2.3, Şekil 2.4 (a), (b) ve (c)). Oluşan oksit tabakasının kalınlığı, girişim düzeni ve yüzeyin yansıma katsayısı renk tayfını belirler. İkinci yöntem ise işlenen yüzeyde pikosaniye ya da femtosaniye lazerler kullanılarak yüzeyde periyodik dalgalı bir yapı oluşturulmasıdır (2.4 (d)) [44, 50]. Şekil 2.4 (a) ve (b)'de

görüldüğü üzere lazerin geçtiği yerler insan gözüyle fark edilmese de optik mikroskop görüntülerinde görülmektedir.



Şekil 2.3. Yüzeydeki oksit tabakası oluşumları [51,52]



Şekil 2.4. Markalama stratejileri (a) bir kez işlenmiş yüzey, (b) birden çok kez işlenmiş yüzey, (c) tarama sıklığı azaltıldığında lazerin izlerin belli olmadığı yüzey, (d) lazer atımlarının oluşturduğu periyodik yapıların gözlendiği yüzey [50]

Lazer ile renkli markalamada yüzeyde oluşan renkler yani oksit film kalınlığı, lazer parametreleriyle değişmektedir. Bu parametreler:

- Lazerin çıkış gücü,
- Lazerin yüzeyi tarama hızı,
- Lazerin yüzeyi tarama sıklığı (iki lazer ışınının arasındaki mesafe),
- Yüzeyin lazerin odak noktasına olan uzaklığı,
- Atım tekrar oranı (lazerin frekansı)
- İşlem sayısı

Ancak yukarıda verilen lazere ait parametreler birim yüzey başına düşen enerji yoğunluğu olarak Eşitlik (2.1)'de verildiği gibi azaltılabilir;

$$\mathbf{F} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi\omega_0 \mathbf{V}} \mathbf{P}$$
(2.1)

Burada P ortalama lazer gücü, ω_0 lazer ışınının odak noktasındaki yarıçapı, V tarama hızıdır [53]. Görüldüğü gibi lazerin tarama hızının arttırılması lazer ile yüzeyin daha az etkileşmesini sağlar. Aynı şekilde tarama hızının azaltılması yüzey ile lazer etkileşimini arttırarak ışının yüzeyde daha uzun süre kalmasını sağlar. Yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığı lazerin çıkış gücü ile doğru, lazer hızı ile ters orantılıdır. Lazer akısının artmasıyla yani çıkış gücünün arttırılması ya da hızının düşürülmesi; ışının temas ettiği birim yüzeyin sıcaklığını arttırır. Bu da ortamda bulunan oksijenin yüzeye nüfuz etmesini sağlayarak yüzeydeki oksitlenmeyi arttırır. Fakat çok yüksek güçteki ve çok düşük hızdaki işlemlerde yüzeydeki parçacıklar buharlaşabilir veya saçılabilirler. Bu da oksit kalınlığının azalmasına sebep olabilir. Şekil 2.5'te lazer tarama hızının arttırılmasıyla azalan oksit tabakası kalınlığı gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Lazer tarama hızının arttırılmasıyla azalan oksit tabakası kalınlığı (a) paslanmaz çelik, [54] (b) titanyum [52]

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda lazer ile renkli markalama işleminde iki sorunla karşılaşılmıştır. Bunlardan biri tekrarlanabilirlik, diğeri ise sürecin istikrarlılığıdır [53]. Lazer ile markalama yapılırken lazer parametreleri dışında rengi değiştiren diğer etmenler malzemenin kimyasal bileşenleri ve markalanan yüzeyin yapısıdır. Örneğin, aynı lazer parametreleriyle saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı markalandığında elde edilen renkler farklı olmaktadır. Diğer yandan yüzey yapısı pürüzlü yüzeylere göre daha düz olan malzemelerde renk tekrarlanabilirliğinin daha

fazla olduğu gözlemlenmiştir [20]. Şekil 2.6'da gösterildiği üzere düz bir yüzeyden tek bir ışın yansırken, pürüzlü yüzeyden yansıyan ışın daha fazla yüzeye çarparak yansıdığından farklı renklerin oluşmasına neden olur (Şekil 2.6 (a) ve (b)). Aynı zamanda bir lazer sisteminde aynı parametrelerle işlenen yüzey aynı özelliklere sahip başka bir sistemde aynı parametrelerle işlendiğinde aynı rengi veremeyebilir [53].



Şekil2.6. (a) Işının düz bir yüzeyden yansıması, (b) Pürüzlü yapılardaki çoklu yansımalar [20]

Yüzeyde oluşan renk mikroskobik boyutta bakıldığında birkaç ayrı rengin birleşmesinden oluştuğu görülmüştür. Şekil 2.7 (b)'de, d_0 lazerin spot çapını, L_x iki lazer spotu arasındaki mesafeyi ve L_y lazer spotları tarafından taranan yüzeyin çizgileri arasındaki mesafeyi göstermektedir. Lazer çizgileri yani L_y mesafesi arttırıldığında Şekil 2.6 (a)'da oklarla gösterildiği gibi Isıdan Etkilenmiş Bölge (HAZ) oluşmaktadır. L_y mesafesi azatlığında markalanan yüzey daha homojen bir yapıya sahip olmaktadır [55].



Şekil 2.7 (a) Isıdan Etkilenmiş bölge gösterimi, (b) Metal yüzeyde lazer ışın taramasının çizgisel gösterimi [55]

Havada metali oksitleme heterojen fizikokimyasal süreçtir. Bu süreçte oksijenin metal yüzeye difüzyonu ve ince oksit filmin oluşması en yavaş gerçekleşen olaydır.

Bu olaya sıcaklık ve zaman hâkimdir. Bu sebeple yüzeydeki renk (C), sıcaklığın $(T(N_x))$ ve etkin işlem süresinin $(t_{eff_x,y})$ fonksiyonu olarak Eşitlik (2.2)'de verildiği gibi kesin bir fiziksel parametre tanımlanabilir [55].

$$C = f(T(N_x), t_{eff_x, y})$$
(2.2)

Burada N_x x eksenindeki lazer taramasının atım sayısıdır. Y ekseninde yeni bir taramaya başlamadan önce o bölge soğur ve sıcaklık dağılımı y ekseninde ihmal edilir. Düzgün dağılmış yoğunluktaki atımlar tarafından işlenen bölgenin sıcaklık formülü;

$$T(N_{x}) = \frac{2 \cdot I \cdot (1 - R)\sqrt{a}}{k\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{k=0}^{N_{x}} \left[\sqrt{t(N_{x}) - \frac{n}{f}} - \sqrt{t(N_{x}) - \left(\frac{n}{f} + \tau\right)} \right] + T_{0}$$
(2.3)

ile verilir. Burada t(N_x)=N_x/f+ τ , R yansıma (λ =1,06 µm'de), a ısısal difüzyon, k ısıl iletkenliktir [55].

Optik sistemin odak noktasındaki lazer ışınının temas ettiği birim yüzeydeki etkin işlem süresi:

$$\mathbf{t}_{\text{eff}_x, y} = \mathbf{N}_x \cdot \mathbf{N}_y \cdot \tau = (1 - \mathbf{L}_x) \cdot (1 - \mathbf{L}_y) \cdot \tau$$
(2.4)

olarak verilir.

Yüzeyde aynı rengin elde edilmesi; yüzeyin düşük sıcaklıkta daha uzun sürede ısınması veya yüksek sıcaklıkta daha kısa sürede ısınmasıyla mümkün olmaktadır. Buna dayanarak ürün sıcaklığı ve lazer ışınına maruz kalma süresinin fonksiyonu olan teknolojik renk katsayısı C_{tech} , deneysel olarak Eşitlik (2.5)'teki gibi verilmiştir [55].

$$C_{\text{tech}} = T(N_x) \cdot t_{\text{eff}_x, y}$$
(2.5)

2.2.1. Yüzey renklerinin belirlenmesi ve CIE standardı

Renkli markalamada kullanılan metaller arasında en canlı renkleri verebilen metaller paslanmaz çelik ve titanyumdur. Bunlar dışında markalamada gümüş, altın, alüminyum, platin, krom ve niyobyum metalleri kullanılabilir [56-59].

Lazer ile yüzeyde gerçekleştirilen ısıl işlemin yüzeyde bir oksit tabakası oluşturduğu ve bu oksit tabakasının üst yüzeyi ile metalin yüzeyinden yansıyan ışığın girişim yapmasından dolayı yüzeyde renklerin oluştuğu Bölüm 2.2'de verilmiştir. İnsan gözü tarafından algılanan renkler bakış açısına ve ışık kaynağına göre değişir, bu olaya metamerizm denir [60]. Yüzeyde oluşan renklerin gerçekte nasıl görüldüğünü belirlemek için spektrometre ile renk analizi ölçümü yapılmaktadır. Yüzeyde oluşan renklerin, renk kodlarının belirlenmesinde CIE L*a*b* kullanılmaktadır. CIE L*a*b* renk uzayının kolayca ayırt edilebilmesine olanak tanıyıp birim vektörü insan gözünün renk çözünürlüğüyle hemen hemen aynıdır [61]. Bu uzay 1931 CIE standartları tarafından yüzeyin 400 ile 900 nm dalgaboyu aralığındaki yansıma 1931 CIE spektrumları alınarak belirlenmiştir. standartları,"Commission Intenationale de l' Eclairage" (Uluslar Arası Renk Ölçüm Merkezi-International Commission on Illumination) tarafından belirlenmiş, "norm renk sistemi" de denen bir XYZ renk sistemidir (Şekil 2.8). Bu sistem genellikle, bir yelkenin siluetini andıran, iki boyutlu bir grafikle temsil edilmektedir. Yatay x koordinatı, bir rengin kırmızısının içeriklerini ve dikey y koordinatı yeşilin içeriklerini göstermektedir. Renklerin spektrumlarının saflığı koordinatlar boyunca ilerledikçe azalmaktadır [62].



Şekil 2.8. CIE L*a*b* uzayı [62]

CIE L*a*b* renk uzayında ölçülen iki renk arasındaki fark; Eşitlik (2.6)'da verilen CIE renk farkı formülüyle ifade edilir [63].

$$\Delta E_{ab^*} = \sqrt{(\Delta E^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$
(2.6)

(toplam renk farkı); üç boyutlu renk uzayında iki nokta arasındaki Öklidyen mesafesi ΔL^* , Δa^* ve Δb^* ifadeleri iki noktanın L^* , a^* , b^* değerleri arasındaki farktır. $\Delta E_{ab^*} = 1$ insan gözünün algılayabileceği en küçük renk farkıdır. Fakat genellikle $\Delta E_{ab^*} = 4$ değeri insan gözü tarafından daha kolay anlaşılır. ΔE_{ab^*} değerinin 6 ya da 7'den büyük olması renk farkının da arttığı anlamına gelir [64].

Algılanan renk gözlem açısına bağlıdır. Oksit filme gelen ışığın açısı değiştiğinde algılanan rengin de değiştiği gözlemlenmiştir. Bu sebeple algılanan rengin daha geniş bir açı aralığında aynı kalması halinde o açıların ortalaması alınır ve o açıdan renk ölçümü yapılır. Bu açıya optimal açı denir [53].

AISI 304 paslanmaz çelik ile yapılan çalışmalarda Antonczak ve çalışma arkadaşları lazer parametreleri ile yüzeyde oluşan renklerin arasındaki değişimi ve elde edilen renklerin tekrar elde edebilme olasılığı incelemiştir. Çalışma Yb:Glass fiber lazer ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde oluşan renkler optik spektrometreyle belirlenmiştir [65]. Renk değişimi için lazeri gücü, atım tekrar oranı, tarama hızı, tarama sıklığı değiştirilmiştir.



Şekil 2.9. Lazer çıkış gücünün ve lazer tarama hızının değiştirilmesiyle oluşan renk paleti (a) tarama sıklığı 0,01 mm, (b) tarama sıklığı 0,02 mm, (c) çalışma için seçilen sekiz renk [65]

Renk değişiminin lazer dışındaki etkenlere olan bağlılığını da kontrol etmek için yüzeyin odak noktasına olan uzaklığı, malzemenin kalınlığı ve yüzey sıcaklığı

değiştirilmiştir. Lazer gücü, tarama hızı, odak noktasına olan uzaklığın renk tekrarlanabilirliğine önemli bir etkisi olurken malzeme kalınlığı, sıcaklık değişimi ve markalanan alanın büyüklüğü renklerde önemli bir değişiklik yaratmamıştır. Aynı çalışmada, renklerin kalıcı olup olmadığını araştırmak için UV radyasyon testi ve tuz spreyi testi yapılmıştır (Şekil 2.10). UV testinde yüzeydeki renklerde değişiklik görülmemiştir. Fakat yedi günlük tuz testinde yüzeyde paslanma görülmüş, bunun nedeninin çalışma için seçilen paslanmaz çelik alaşımının olduğu belirlenmiştir [65].



Şekil 2.10. Lazerle renkli markalanmış yüzeylerin yaşlandırma testleri (a) çalışma için seçilen referans renkler, (b) UV test yapılan renkler, (c) Tuz spreyi testi yapılan renkler [65]

Aynı çalışmalar titanyum alaşımı olan Titanyum Grade 2 ile yapılmıştır. Aynı şekilde Grade 2 yüzeyinde oluşan renklerin lazer parametrelerine göre değişkenliği araştırılmıştır. Lazer gücü ve tarama hızının, lazer tarama sıklığına göre değişimi Şekil 2.11'da gösterilmiştir [53].



Şekil 2.11. (a) Atım tekrar oranı: 80 kHz, Tarama sıklığı (hatching) h=5 μ m, (b) Atım tekrar oranı: 80 kHz, Tarama sıklığı h=10 μ m, (c) çalışma için seçilen renkler [53]

Paslanmaz çelik ile yapılan çalışmaya ek olarak yüzeydeki oksit tabakasının kalınlığına göre yüzeydeki renk değişimi incelenmiştir. Yüzeyde oluşan renkler optik spektrometre ile incelenmiş ve yansıma spektrumları belirlenmiştir. Birim yüzey başına düşen lazer gücünün artmasıyla oksit tabakasının kalınlığının arttığı belirlenmiş ve oksit tabakasının kalınlığındaki bu artışa denk düşen renk değişimi Şekil 2.12 (a) (0-90 nm aralığında) ve (b)'de (0-450 nm aralığında) ayrıntılı olarak gösterilmiştir [53].



Şekil 2.12. Oksit film kalınlığının analizi (a) ve (b) renk sıralamalarının sırasıyla 0-90 nm ve 0-450 nm aralığında, oksit tabaka kalınlığına göre değişimi, (c) renklerin yansıma spektrumu [53]

Ayrıca Şekil 2.11 (a) ve (b)'den görüldüğü üzere, oksit tabakası kalınlaştıkça renkler daha az monokrom olmaktadır. 250 nm'nin üzerindeki kalınlıklarda sadece pembe veya turkuaza benzeyen renkler elde edilmiştir. Her renk için yansıma spektrumu Şekil 2.11 (c)'de verilmiştir.

2.2.2. Yüzeylerin kimyasal ve metalurjik özelliklerinin incelenmesi

Lazer ile renkli markalama, genellikle yüzeylerin oksijen, nitrojen veya başka bir işlem gazı ile etkileşime girerek yüzeyde yarısaydam bir tabaka oluşturmasını içeren tekniklerden oluşmaktadır [54]. Lazer ile yüzeylerde metal-oksit oluşması termal molekül-yüzey etkileşimine dayanmaktadır [48]. Metallerde oksitlenme birbirini izleyen şu adımlardan oluşur:

- 1. Ortamda bulunan oksijenin katı yüzeye aktarılması
- 2. Moleküler oksijenin yüzeye tutunması
- 3. Yüzeye tutunan moleküler oksijene elektron transferi
- 4. Taneciklerin oksit tabakası içerisinde elektrik alanla güçlendirilmiş difüzyonu



Şekil 2.13 Metallerin yüzey oksidasyonu [48]

Li ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada; paslanmaz çeliğin, Q-anahtarlamalı üçüncü harmonik Nd:YVO4 lazer ile renkli markalanmasında, yüzeydeki renk değişimi ve fototermal oksidasyon araştırmaları yapılmıştır [44]. Şekil 2.14'ten görüldüğü üzere oksit tabakası ile metal yüzey arasında mikro çatlaklardan oluşan bir arayüz oluşmuştur.Yüzeyde oksit tabakası, birinci ve ikinci geçişlerde hızlı bir şekilde oluşmuş, üçüncü ve sonraki geçişlerde yavaşlamış ve bu sırada mikro-çatlaklar oluşmuştur. Bu mikroçatlaklar lazer geçiş sayısının artmasıyla görülmeye başlanmış, mikroçatlakların sayısı ve boyutu da her lazer geçişinden sonra farklılık göstermiştir. Mikro-çatlak yapısı oluşumu net olmamakla beraber oksit tabakasının büyümesi sırasındaki hacim değişiminden kaynaklandığı ileri sürülmüştür [44].



Şekil 2.14. Paslanmaz çelikte yüzey oksidasyonu ve mikro çatlak yapıları [44]

Lazer ile markalama işleminde yüzeyde oluşan oksit tabakası içeriği, tarama sürecinde yüzey içeriklerinin değişiminden dolayı, her lazer taramasında farklılık göstermektedir. Li ve çalışma arkadaşları tarafından paslanmaz çelik (304 paslanmaz Çelik: %69,4 Fe, %19,1 Cr, %7,8 Ni, %1,5 Mn, %2,5 Si) üzerinde yapılan çalışmada, tek bir lazer ışınıyla tarandığında yüzeyde Şekil 2.15'teki gibi çift katlı bir yapı olduğu ve bu yapının dış katmanının demir bakımından iç katmanının krom bakımından zengin olduğu gözlenmiştir [44]. Filmin üst tabakalarının kimyasal bileşimi ile alt tabakalarının kimyasal bileşiminde meydana gelen farklılık, yüzeyde oluşan filmin kalınlaşmasıyla beraber metal ile havadaki bileşenlerin daha az etkileşimi girmesi olarak yorumlanmıştır [55]. Yüzeyin lazer ışınına maruz kalmasının ilk aşamasında (birkaç lazer geçişinden sonra) hava ile metal yüzey arasındaki etkileşim ortadan kalkmaktadır.

Veiko ve çalışma arkadaşları tarafından paslanmaz çelik ve Titanyum Grade 2 ile yapılan benzer bir çalışmada yüzeyde oluşan renkler ve bu renklere ait yüzeyde oluşan oksit filmin bileşimi Tablo 2.3'te gösterilmiştir [55].

	304 Paslanmaz Çelik		Titanyum Grade 2		
Katman /		Mavi		Kahverengi	
Renk	Sarı	Kırmızı	Sarı	Mor	
		Yeşil		Mavi	
Üst Katman (hava - film)	_	Fe ₂ O ₃	_	TiO ₂	
Alt Katman (film - altlık)	Cr_2O_3	FeCr ₂ O ₄ ile Fe ₂ O ₃ ve NiO	TiO	TiO, Ti ₂ O ₃ ile Ti ve TiC	

Tablo 2.3. Lazer ile markalandıktan sonra titanyum ve paslanmaz çelik yüzeylerinde oluşan renkli filmlerin kimyasal yapısı [55]

Paslanmaz çelikte görülen sarı renk, krom oksit (Cr_2O_3) yapılı tek katmanlı ince filmdeki girişim etkisi olarak yorumlanmıştır. Lazer geçiş sayısının artmasıyla yüzeyde mavi, kırmızı ve yeşil renkler görülmüştür ve oksit tabakasının kalınlığı artmıştır. Bu yüzeylerin iki katmanlı oksit yapısı oluşumuna eğilimi olmaktadır. Bu renklerin alt katmanı Fe₂O₃ ve NiO karışımlarını içeren spinel oksit FeCr₂O₄, üst katmanı ise demir oksit (Fe₂O₃) olarak belirlenmiştir. Alt katmandaki FeCr₂O₄ nin üst katmandaki demir oksitten daha büyük zayıflama katsayısı (attenuation coefficient: az geçirgenlik, gri renk) olduğundan üst oksit tabakası ve alt oksit tabakasının iç renginin girişim etkisi bütün rengi belirlemektedir. Tablo 2.3'ten görüldüğü gibi Titanyum Grade 2'de de benzer yapılar görülmüştür [55].



Şekil 2.15. Yüzeyde oluşan oksit filmin iki katmanlı yapısı [66]

Paslanmaz çelik ile yapılan bir başka çalışmada, oksit tabakasında polycrystalline, MnCr₂O₄ ve Fe₃O₄ içeren Şekil 2.15'teki gibi çift katmanlı yapı gözlenmiştir [66]. Bu çalışmada oksit tabakasının farklı kalınlıklarının içeriği incelenmiştir. Daha kalın oksit tabakalarının (>250 nm) çiftli katman yapısında olduğu ve bu katmanın üst tarafında Fe oxide alt tabakasında ise Mn içeren Cr oksit bulunduğu görülmüştür. İnce kaplamalarda ise (<200nm) Mn içeren Cr oksit ve Fe vardır [54,66]. Şekil 2.16'te lazer gücü ve tarama hızının değişimiyle yüzeyde oluşan filmin kompozisyonuna etkisi görülmektedir.



Şekil 2.16. Lazer gücü (a) 5,6 W, (b) 7,6 W ile markalanan yüzeylerin XRD grafikleri [54]

Bölüm 1.5.1'de bahsedilen yüzey sertleştirmede görülen yapıdaki gibi (östenitmartensit) Şekil 2.16'da görüldüğü üzere lazer tarama hızının artmasıyla östenit yüzey yapısı yerini martensit yüzey yapısına bırakmıştır.

Adams ve çalışma arkadaşları tarafından titanyum üzerine yapılan lazer ile renkli markalama çalışmasında yüzeyde oluşan oksit yapı Şekil 2.17'deki gibi üç ayrı katmandan oluşmaktadır. İnce üst tabaka Ti ve O'dan oluşmaktadır [52]. TiO₂ olarak işaretlenen bölge 30 ± 8 nm kalınlığındadır. Bu ince tabakanın altında daha kalın (73 \pm 8 nm) bir titanyum oksit (TiO) tabakası bulunmaktadır. Bu iki titanyum oksit tabakanın altında ise homojen olmayan Ti, N ve O karışımı bir tabaka oluşmaktadır. Bu tabakadaki bazı bölgeler N bakımından zengin titanyumdan oluşurken bazı bölgelerde ise O bakımından zengin kümelenmelerin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca yüzeyde renklenmenin oluşumu, ince üst tabakanın (TiO₂ cap) üst ve alt sınırından yansıyan ışığın girişim sonucu oluştuğu belirtilmiştir. Burada TiO₂ tabakanın altında bulunan TiO metalik yansıtıcı görevi görmüştür.



Şekil 2.17. 5,6 W ve 90 mm/s hız ile markalanmış yüzeylerin yüksek açılı dairesel karanlık alan transmisyon elektron mikroskobu (High-angle annular dark-field transmission electron micrograph) ve beraberindeki (a) EDX kompozisyon haritaları, (b) O konsantrasyonunu, (c) N konsantrasyonunu gösteren EDX görüntüleri (Beyaz ok ile işaretlenmiş bölgeler TiO katmanına nüfuz etmiş Ti, O ve N karışımlarıdır) [52]

Şekil 2.18 (a) ve (b)'de TiN ve titanyum oksit çeşitlerine ait bilinen XRD grafikleri ile işlenen yüzeylerin XRD grafikleri gösterilmiştir. Her iki grafikte de 37°, 43° ve $62,5^{\circ}$ derecelerinde TiO, TiO_xN_{1-x} ya da TiN, TiO₂ anatas ve Ti₂O₃ bulunduğu gösterilmiş ve lazer tarama hızının azalmasıyla piklerde belirli bir artış görülmüştür.Lazer gücü arttırıldığında ise ek olarak, Şekil 2.17 (b)'de 25,2° ile 27,5° derecelerinde sırasıyla anatas ve rutil yapıda TiO₂ fazları gözlenmiştir [52].



Şekil 2.18. (a) 5,6 W, (b) 7,6W lazer gücüyle işlenen yüzeylerin XRD analizi [52]

Şekil 2.18'de lazer ile değişik tarama hızlarıyla markalanan yüzeylerin XRD analizlerinde aynı fazların oluştuğu, daha yüksek lazer gücü ile işlenen yüzeyde ise daha fazla TiO₂ oluştuğu gösterilmiştir [52].

2.2.3. Yüzeylerin mekanik özelliklerinin incelenmesi

Lazer ile markalama işleminin havada bulunan gazlar ile yüzey yapısının kimyasal reaksiyona girerek saydam veya yarı saydam oluşturması, bu tabakanın kalınlığının renk çeşitliliğine sebep olması ve yüzeyin kimyasal yapısını değiştirmesi incelenmiştir. Lazer ile markalama işlemi aynı zamanda yüzeyde mekaniksel değişimler de gözlenmektedir. Lazer ışını ile yüzeyde ani sıcaklık değişimleri meydana gelmektedir. Yüzeydeki ani sıcaklık değişimleri yüzeysel çatlakların oluşmasına sebep olmaktadır [67].

O'Hana ve çalışma arkadaşları tarafından paslanmaz çelik yüzeyindeki oksit tabakası incelenmiştir [68]. Kalın oksit filmlerde (>200nm) tüm yüzeye yayılmış, lazer işleminden dolayı azalan artık film gerilmelerine sahip çatlak yapıları görülmüştür. Film kalınlığı 100 nm'nin altına düşene kadar bu kanal çatlak yapıları görülmeye devam etmiştir.



Şekil 2.19. Ani sıcaklık değişimiyle oluşan yüzey çatlakları [68]

Birim yüzeye aktarılan lazer enerjisinin artmasıyla beraber yüzeyde daha fazla çatlak görülmüştür. Bu sürecin doğası gereği çok hızlı soğumanın sonucu olarak markalanan yüzeylerdeki ayrışma net bir şekilde gözlenmiştir. Bu çatlakların sebebi yüzeye uygulanan ısıl işlemdir ve ısıl işlem yüzeylere çatlak şeklinde hasarlar vermektedir [68].

Lazer ile markalanan yüzeylerdeki hasarı test etmek için kullanılan yöntemlerden biri nanogirintileme yöntemidir. Bu yöntem, lazerle ile renkli markalamada yüzeyde oluşan filmin mekaniksel davranışını incelemek, küçük hacimlerdeki sertliği ölçmek için kullanılan yöntemlerden biridir ve filmin çatlak davranışını ve artık gerilmeleri ya da elektromekanik davranışlarını incelemektedir [69, 70]. İletken uç ile gerçekleştirilen girintileme eriyik ve film/altlık yüzeylerin elektriksel ve mekaniksel tepkilerinin araştırılmasını sağlamaktadır. Lawrance ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (Şekil 2.20) girintileme yöntemiyle oluşan çatlak yapıları kalınlık azaldıkça ortandan kalkmıştır [66].





3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ANALİZLER

Bu tez çalışmasında Grade 2 titanyum alaşımı üzerinde farklı lazer parametreleri kullanılarak oluşturulan farklı özeliklerdeki oksit katmanların neden olduğu renkli yüzeylerin elde edilmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde deneyde kullanılan lazer, deneysel düzenek ve elde edilen renkli yüzeylerin karakterizasyonu sonucu elde edilen bilgiler ayrıntılı bir şekilde verilecektir.

3.1. Lazer ile Renkli Markalama Çalışmasında Kullanılan Deneysel Düzenek

Bu tez çalışmasında yüzey renklendirme işlemi, Gaussian ışın profiline sahip Ytterbium Fiber Lazerle gerçekleştirildi. Çıkış gücü maksimum 20W olan bu lazerin dalgaboyu 1064 nm'dir. Atım süresi 200 ns ve tekrarlama oranı 20 kHz ile 100 kHz arasında değiştirilebilmektedir. Lazer sisteminde fiberden çıkan lazer demetini paralel hale getirmek için bir beam expander düzeneği kullanıldı. Paralel hale gelen lazer ışınına yön vermek ve malzeme yüzeyine odaklamak için tarayıcı (galvo) aynalar ve 160 mm odaklı F-Theta mercek kullanıldı. F-Theta mercek 100 x100 mm²'lik bir alanda yüzey işleme gerçekleştirebilmektedir. F-Theta mercek ile malzeme arasındaki mesafe elle ayarlanabilen bir doğrusal hareket sistemi ile sağlandı. Deneysel çalışmalarda kullanılan düzeneğe ait çizim Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Renkli markalamada kullanılan Ytterbium Fiber Lazer sistemi

Malzeme yüzeyinde oluşturulacak geometrik şekiller, tarama stratejisi ve lazer demetine ait parametreler (enerji, tekrarlama oranı ve hız) bir bilgisayar yazılımı sayesinde gerçekleştirildi. Sistemi kontrol etmek için kullanılan yazılımın arayüzüne ait bir görüntü Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Lazer ile yüzey işleme süresince kullanılan lazer sistemini kontrol eden yazılıma ait arayüz görüntüsü.

Yüzey işleme sırasında malzeme yüzeyinde aşınmayı engellemek için işlenen yüzeyler lazerin odak noktasının 2 mm altına sabitlendi. Bu şartlarda lazer demetinin yüzeyde bıraktığı çizgi genişliği 120 µm'dir. Çalışmalarda ticari olarak bulunabilen özelikleri Tablo 3.1'de verilen 0,5 mm kalınlığında Grade 2 titanyum levhalar kullanıldı. Yüzeyler tarama işleme öncesi aseton ile temizlendi. Yüzeylerin renklendirilmesi işlemi 4x4 mm²'lik alanlarda birbirine paralel lazer izleri oluşturularak gerçekleştirildi.

Tablo 3.1. Titanyum Grade 2 kimyasal bileşenleri [52]							
Ti	Fe	0	С	Ν	Η		
99,20%	0,30%	0,25%	0,08%	0,03%	0,02%		

Çalışmada, malzeme yüzeyindeki oksit tabakanın kalınlığını değiştirmek için lazer tarama hızı dolayısıyla akı değişken olarak belirlendi. Çalışma süresince lazer gücü ve tekrarlama oranı sırasıyla 20 W ve 80 kHz olarak sabit tutulurken lazer tarama hızı 1550 mm/s (S1.1) ile 150 mm/s (S1.15) aralığında 100 mm/s azaltımlarla değiştirildi.

Tarama işlemi sonrasında hızda meydana gelen değişim sonucu malzeme yüzeyinde oluşan katmandaki oksit konsantrasyonunu belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri alındı. Sık tarama aralıkları ile taranan yüzeylerde lazer demetinden aktarılan enerji miktarı fazla olacağından XPS analizi için hazırlanan örnekler 100 µm tarama aralıkları ile hazırlandı. Yüzeyde oluşan oksit tabakasının fazlarını belirlemek için XRD analizleri gerçekleştirildi.

Deneysel çalışma sonrasında elde edilen farklı renklerin daha kesin belirlenebilmesi için, renk sıcaklığı 3200 K olan ışık kaynağı ile aydınlatılan yüzeylerin yansıtma spektrumları ile renk ölçümleri gerçekleştirildi. Yüzeylerin görsel analizleri Olympus marka optik mikroskop ile gerçekleştirildi. Mikroskop ile görüntüleme sürecinde U-25LBD (Light Blue Daylight) filtresi kullanılarak yüzeye gelen ışığın gün ışığına dönüştürülmesi sağlandı.

Yüzeylerin çizik direncini belirlenebilmesi için CSM Micro Scratch Testi gerçekleştirildi. Yüzeydeki çizikler 200 µm temas yarıçapına sahip küresel elmaslı Rockwell S-218 tipi indenter ile oluşturuldu. Yüzey pürüzlülük etkisini ortadan kaldırmak için indenter ile 0,03 N gücünde bir ön çizik yapıldı. Çizikler 5 N güçte, 6 mm/dk hızda ve 3 mm çizik uzunluğunda uygulandı. Çizik testi her bir numune için üç kez tekrar edildi. Test sonrasında, çizik sertliği ve oksit tabakasındaki çizik kaynaklı katman ayrılmasını değerlendirmek için her bir numunenin optik mikroskop görüntüleri alındı. Yüzeylerin sertlikleri, mikro çizme işlemi sonrasında yüzeyde oluşan izin genişliğinin ölçülmesi ve Eşitlik (3.1)'e uygulanması ile elde edildi [71].

$$HS_{L} = \frac{8L}{\pi d^2}$$
(3.1)

Burada HS_L(Pa) yüzey sertliği, L (N) uygulanan kuvvet ve d (m) çizgi genişliğidir.

3.2. Yüzeyde Oksit Oluşumu Çalışmaları

Lazer ile markalama işleminde havadaki oksijenin, lazer ışınının etkisi ile sıcaklığı arttırılan metal yüzeyine nüfuz etmesiyle yüzeyde oksit tabakası oluşmaktadır. Yüzeyin renkli görünmesinin sebebi bu oksit tabaka, farklı renklerin oluşumu ise bu oksit tabakanın kalınlığı, kırılma indisi ve kompozisyonunda meydana getirilen farklılıkların sonucudur. Titanyum malzemelerde renkli yüzeyler elde edilmesi işleminde yüzeyde oksit tabakasının oluşumu önemlidir. Atmosfer ortamında Grade 2 malzeme üzerinde gerçekleştirilen markalama örneğinde renk farkı net olarak görülürken (Şekil 3.3 (a)) aynı şartlarda argon ortamında gerçekleştirilen markalama işleminde renk oluşumu gözlenmedi (Şekil 3.3 (b)). Atmosfer ortamında yüzeyde gerçekleştirilen tarama sayısı arttırıldığında yine renkli yüzey oluşumu gerçekleşmedi (Şekil 3.3 (c)).



Şekil 3.3. Aynı lazer parametreleri ile (a) atmosfer ortamında 1 kez, (b) Argon ortamında 1 kez, (c) atmosfer ortamında 150 kez taranan yüzeylere ait optik mikroskop görüntüleri

3.3. Lazer ile Yüzey İşleme Metodunun Belirlenmesi, Deney Planı

Lazer ile markalanmış renkli yüzeyler elde edebilmek için farklı yöntemler vardır. Yöntemlerdeki farklılık, tarama hızı ve çizgiler arası mesafede meydana getirilen farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Birinci yöntemde; yüzeye aktarılan lazer enerjisinin homojen bir ısı dağılımı sağlaması için tarama hızının yeteri kadar yüksek, çizgiler arası mesafenin ise yeterli miktarda oksit oluşumu sağlamak için yeteri kadar sık olmalıdır [50]. Bu yöntem ile elde edilen yüzeylerin renksel görünümü Şekil 3.4 (a)'da görüldüğü gibi homojendir. Oluşan oksit tabakası ise oldukça sabit bir yapıdadır (Şekil 3.4 (b)).



Şekil 3.4. Yüksek tarama hızları (150-1550 mm/s) ve sık lazer çizgileri ile oluşturulan renkli yüzeylerin (a) optik mikroskop görüntüleri, (b) bir örneğe ait kesit görüntüsü

İkinci yöntemde düşük tarama hızı ve geniş tarama aralıklarıyla işlenen yüzeyler Şekil 3.5 (a)'da gösterilmiştir. Burada renkler iki farklı rengin kombinasyonu şeklinde oluşmaktadır. Bunlardan biri lazerin doğrudan etkisi ile eriyik bölgede oluşan renk ile iki lazer çizgisi arasında ısı yayılımı sonucu oluşan ısıdan etkilenmiş bölgede (HAZ) oluşan renktir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Düşük tarama hızı (65-210mm/s) ve seyrek tarama aralığı (100 μ m) ile oluşturulan renkli yüzeylerin; (a) optik mikroskop görüntüleri, (b) bir örneğe ait kesit görüntüsü

Gerçekleştirilen bu tezde deneysel çalışmalar, lazer tarama hızına göre renk değişimi (S1), tarama sıklığına göre renk değişimi (S2) ve işlem sayısına göre renk değişimini (S3) incelemek amacıyla üç ana grupta yapıldı. Literatürdeki çalışmalarda lazer tarama hızı, renk değişimini önemli derecede etkilediği görülmektedir. Bu nedenle lazer tarama hızı örnekleri daha fazla sayıda hazırlandı.

	Güç (W)	Frekans (kHz)	Tarama Hızı (mm/s)	Tarama Sıklığı (µm)	İşlem Sayısı
		80	1550	4	1
			1450		
			1350		
			1250		
			1150		
	20		1050		
S1			950		
			850		
			750		
			650		
			550		
			450		
			350		
			250		
			150		

Tablo 3.2. Tarama hızına göre renk değişiminin incelenmesi amacıyla hazırlanan örneklere ait lazer parametreleri

Tablo 3.3. Çizgi aralığındaki renk değişiminin incelenmesi amacıyla hazırlanan örneklere ait lazer parametreleri

	Güç (W)	Frekans (kHz)	Tarama Hızı (mm/s)	Tarama Sıklığı (µm)	İşlem Sayısı
	20	80	550	10	1
S2			450		
			350		
			250		
			150		

Tablo 3.4. İşlem sayısının renk değişiminin incelenmesi amacıyla hazırlanan örneklere ait lazer parametreleri

	Güç (W)	Frekans (kHz)	Tarama Hızı (mm/s)	Tarama Sıklığı (µm)	İşlem Sayısı
					1
S 3	20	80	150	60	2
					3
					4
					5

3.3.1. Lazer ile oluşturulan yüzeylerin optik analizleri

Markalanan yüzeylerin optik özellikleri yansıma spektrumları ve optik mikroskop yanında fotoğraf görüntüleri incelenerek belirlendi.

Yüzeyde oluşan renklerdeki değişimleri belirlemek için spektrometre kullanıldı. Spektrometre ile yapılan renk ölçümleri, tüm spektrumu yakalayarak, numunenin daha ayrıntılı analiz edilmesini sağlamaktadır. Diğer renk ölçüm cihazları filtrelerden ya da sadece belirli bant yapılarından yararlanarak bilgi vermektedir [72].

Renk ölçümleri spektrometre ile yapıldığında, tüm hesaplamalar için başlangıç noktası yansıma spektrumudur [72]. Markalanan yüzeylerin renk analizleri yansıma spektrumu alınarak yapılmıştır. Bu işlemde Şekil 3.6 (b)'de görülen bir tarafi iki uçlu fiber prop kullanıldı. Bu uçlardan biri spektrometreye diğeri ışık kaynağına bağlıdır. İkisinin birleşimi olan diğer uç şekil 3.6 (c)'deki bir yapıya sahiptir. Işık kaynağından çıkan ışık planokonveks mercek ile paralel hale getirilip prob aracılığıyla numuneye yönlendirilmektedir. Işık yüzeyden yansıyıp şekil 3.6 (c)'deki yapı ile yansıma spektrumları spektrometreye iletilmektedir. CIE 1931 renk uzayının bulunduğu bir bilgisayar programı (Spectra Suite) aracılığıyla renk analizleri yapılmaktadır.

Yüzeylerin yansıtma spektrumları Ocean Optic HR4000CG-UV-NIR spektrometre ile gerçekleştirildi. Yüzeyler 400-900 nm dalgaboyu aralığında ışıma veren Thorlabs OSL-1 halojen lamba ile aydınlatıldı. Yüzeye ışığın gönderilmesi ve yansıyan ışığın spektrometreye gönderilmesi için ocean optics QF600-8-VIS-NIR yansıtma probu kullanıldı. Yansıma spektrumu ve buna bağlı olarak renk kodlarının belirlendiği ölçüm düzeneği Şekil 3.6'da görülmektedir.

Planokonveks mercek



Şekil 3.6. (a) Yansıma spektrumu alınarak yüzeyde oluşan renklerin belirlendiği düzenek, (b) Yansıtma probu, (c) Yansıtma spektrumunu alan prob ucu

Lazer tarama hızındaki değişim sonucu elde edilen yüzeylerin yansıtma spektrumları Şekil 3.7'deki gibidir. Şekil 3.7'de görüldüğü üzere işlenmemiş yüzeyin pürüzlü yapısından dolayı yansıtıcılık, yüksek tarama hızıyla işlenmiş yüzeye göre daha düşüktür. Sabit güçte ve tarama sıklığında lazerin tarama hızının düşmesi yansıtıcılığı da azaltmaktadır. Lazer tarama hızının azaltılması yüzeydeki oksit tabakasının daha kalın olmasına neden olmaktadır bu da yüzeydeki yansıtıcılığın azalmasına sebep olmaktadır. Bu davranış lazer tarama hızının azalmasıyla artan oksit tabaka kalınlıklarındaki güç yitimi (zayıflama) olarak yorumlanmaktadır [52, 54].



Şekil 3.7. S1 numunelerine ait yansıma spektrumu

Yansıma spektrumlarının davranışları dolayısıyla yüzey renklerinde (Şekil 3.8) 1550 mm/s'den (S1.1), 850 mm/s'ye (S1.8) gelene kadar çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. Bu olay Adams ve çalışma arkadaşları tarafından çok ince (<1/4 λ) oksit tabakasının kalınlığının, girişim etkisindeki öneminin büyük olmadığı olarak yorumlanmıştır [52, 54].

Lazer tarama hızında meydana getirilen azaltma devam ettirildiğinde yansıma spektrumlarında geniş minimum ve maksimumların yer aldığı piklerin oluştuğu gözlendi (Şekil 3.7). Yansıma spektrumlarında, yüzeyleri 750 mm/s ile 450 mm/s tarama hızları arasında işlenen örneklerde pik gözlenmesi Adam ve çalışma arkadaşları [52] tarafından girişim etkisi olarak yorumlanmıştır. Bu noktadan sonra girişim etkisinin başlaması yüzeylerin farklı renklerde gözlenmesine neden olmuştur (Şekil 3.8(a)ve (b)).



Şekil 3.8. Tablo 3.2'de verilen parametreler ile işlenen yüzey (a) optik mikroskop görüntüleri, (b) fotoğraf makinesi görüntüleri

Renkteki değişimler yansıtıcılık piklerinin, spektrumun UV bölgesinden NIR bölgesine kaymasına sebep olmaktadır. (Şekil 3.8 S1.9 ile S1.12 arasındaki renkler) Lazer tarama hızı 350 mm/s'nin altına düştüğünde yansıtıcılık pikleri kaybolmuş ve bu numunelerin yansıtıcılığı hemen hemen işlenmemiş yüzey ile aynı hale gelmiştir (Şekil 3.7 ve Şekil 3.8). Bu durum, lazer tarama hızının azalması sonucu, renk değişimlerinin bir döngü oluşturmasına ve rengin tekrar işlenmemiş yüzey rengine yakın renkler oluşturmasına neden olmaktadır. Her bir numunenin CIE renk kodlarını incelediğimizde bu durum daha net bir şekilde görülmektedir. Şekil 3.9'da CIE renk kodlarını hesaplanması ile diyagram üzerine yerleşimi görülmektedir. CIE kodlarını belirleme işlemi her bir numune için 6 kez tekrar edilmiştir.



Şekil 3.9. Farklı tarama hızlarında elde edilen yüzey renklerinin CIE renk grafiği

Paralel lazer çizgi aralığındaki değişimin renk değişimine etkisini belirlemek amacıyla S1.11 ile S1.15 örneklerinde kullanılan lazer parametreleri çizgi aralığı 10 µm olacak şekilde tekrar yüzeylere uygulanmıştır. Yüzeylerin yansıma spektrumları, optik mikroskop görüntüleri ve fotoğraf görüntüleri Şekil 3.10'da görülmektedir.



Şekil 3.10. 10 µm çizgi aralığında markalanan yüzeylerin (a) mikroskop görüntüleri, (b) fotoğraf görüntüleri, (c) yansıma spektrumu, (d) CIE renk grafiği

Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'dan görüldüğü gibi lazer çizgileri arasındaki mesafe 4 µm'den 10 µm'ye çıkartıldığında Grade 2 malzemeler üzerinde oluşan renklerde büyük miktarlarda farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Meydana getirilen bu değişim ile malzemenin birim alanına aktarılan enerji 2,5 kat arttırılmş olmaktadır. Bu da malzemenin renginde ciddi değişimleri neden olmaktadır.

İşlem sayısının renklenme üzerindeki değişimini incelemek amacıyla Tablo 3.4'de belirtilen lazer parametrelerinin uygulandığı yüzeylerin renk değişimleri; yansıma spektrumları, optik mikroskop görüntüleri ve fotoğraf görüntüleri Şekil 11 (a), (b) ve (c)'de görülmektedir.



Şekil 3.11. Tablo 3.4'teki parametrelerin uygulandığı yüzeylerin (a) yansıma spektrumu, (b) optik mikroskop göntüleri, (c) fotoğraf görüntüleri

Şekil 3.11 (c)'de görüldüğü gibi lazer çizgi genişliğinden daha geniş aralıklarla işlenen yüzeylerin rengi, biri erimiş bölge diğeri ise ısıdan etkilenmiş bölgede oluşan iki farklı rengin kombinasyonu şeklinde görülmektedir.

3.3.2. Lazer ile oluşturulan yüzeylerin kimyasal ve mekanik analizleri

Lazer ile oluşturulan renkli yüzeylerin mekanik özelliklerini değerlendirebilmek için yüzeyde oluşan oksit tabakasının kompozisyonunun bilinmesi oldukça önemlidir. Oksit tabakası ve oksit tabakasında bulunan oksit fazları lazer akısıyla birlikte değişmektedir. Lazer tarama hızıyla markalanan yüzeylerdeki oksijen miktarı değişimi XPS analiziyle belirlenmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) katı malzemeler ile ilgili olarak atomik ve moleküler bilgi sağlanması amacıyla kullanılan sayısal bir analiz tekniğidir [73]. Numune yüzeyinde bulunan atomların iç

kabuklarındaki (core level) enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması (fotoelektron) mantığına dayanmaktadır. Bu seviyelerden uyarılar ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibince bağlanma enerjileri (binding energy) hesap edilebilir ve şekil 3.12'de görüldüğü gibi spektrumlar elde edilebilmektedir. Bağlanma enerjisi gerek çevresel etkenlere gerekse karakteristik özelliklere bağlı olduğu için, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi sayesinde numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir [73]. Yüzeylerin XPS analizinde 187,85 eV, 48 W ile 45° açıdan, her bir numune için 7,67 dakika süreyle bilgi elde edilmiştir. Şekil 3.12'den görüldüğü üzere lazer tarama hızının azalmasıyla lazer akısı artmış bu da atomik oksijen miktarının artmasına neden olmuştur. Aynı şekilde artış gösteren atomik Ti2p miktarı da oksit bileşiklerinin farklı fazlarının oluşmasına neden olmaktadır [74]. Bağlanma enerjisi 459,0 eV olan Ti2p3/2 piki TiO₂ formundaki Titanyumun varlığını göstermektedir [74].



Şekil 3.12. Düşük tarama hızlarında (65-205 mm/s) ve geniş tarama aralığında (100 μ m) işlenen yüzeylerin XPS analizi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir [75].



Şekil 3.13. Dört farklı rengin ve işlenmemiş yüzeyin XRD analiz sonuçları

XRD analiz sonuçları, Ti₂O, TiO, TiO₂ (rutile ve anatase) ve TiN oluşumlarını göstermektedir. Pino ve çalışma arkadaşlarının [76] vurguladığı gibi her farklı fazın başlangıcı belirli bir birikimsel akıda gerçekleşiyor olsa da gerçekleştirilen bu çalışmada sonradan ortaya çıkan faz oluşumu gözlemlenmemiştir (Şekil 3.13). Yüzey tabakasının çok ince yapısından dolayı her numunede Şekil 3.13'te görüldüğü gibi kesik çizgi ile gösterilmiş α -Ti pikleri mevcuttur. Ancak tarama hızı azaltıldığında,
oksit tabaka kalınlığının artmasından dolayı 38° ve 53° theta açılarında piklerin şiddeti azalmıştır. Tarama hızı azaltıldığında α -Ti pikleri şiddetinde görülen azalmansın aksine, TiN piklerinin arttığı belirlenmiştir. Lazer ile renkli markalama çalışmalarında yüzeylerin renkli görülmesinde etkin olduğu belirtilen anatase ve rutile fazları (TiO₂) tüm grafiklerde görülmektedir. [68]. Lazer tarama hızı azaldığında TiO₂ fazlarının yoğunlukları artmıştır. Aynı kafes yapısından dolayı yüzeyde alt tabakadaki α -Ti ile bütünleşmiş şekilde Ti₂O oksit fazı gözlemlenmiştir.

Lazer markalamada lazer gücünü arttırarak ya da tarama hızını düşürerek lazer akısının artması yüzeyin sıcaklığında ani bir artışa neden olmaktadır. Lazer ile işlenen bölgenin hızlı bir şekilde ısınması ve soğuması filmdeki kanal çatlaklarının oluşmasına ve yüzeyde artık gerilmelere yol açmaktadır [67]. Ayrıca renkli markalama sürecinde oluşan oksit tabakasının kırılgan ve ince yapısı bu çatlakların oluşmasını hızlandırabilmektedir. Numunelerin yüksek çözünürlükteki optik mikroskop ile incelenmesi çatlak yapılarının lazer tarama hızıyla önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Genellikle yüzeyde iki farklı yapıya sahip mikro çatlaklar gözlemlenmiştir. İlk grubun tanecik boyutu ikinci gruba göre daha küçüktür. Fakat lazer tarama hızı düşürüldüğünde tanecik boyutunun büyüdüğü görülmektedir (Şekil 3.14-15). Lazer tarama hızı 1550 mm/s den 550 mm/s ye gelen kadar çatlak boyutları yaklaşık olarak aynıdır. 550 mm/s'den daha düşük hızlarda markalanan yüzeylerde çatlak boyutları üstel olarak artmaktadır (Şekil 3.15). Benzer durum Gyorgy ve çalışma arkadaşları tarafından titanyum üzerine nanosaniye atımlı Nd:YAG lazeri ile atım sayısı değiştirilerek yapılan çalışmada gözlenmiştir [77]. İki farklı yapıdaki mikro catlakların arasındaki en büyük fark catlak genişliğidir. Birinci gruptaki catlak genişliği daha darken, ikinci gruptaki daha geniştir. Fakat ikinci gruptaki çatlak yapıları 850 mm/s tarama hızına kadar gözlenmiştir, bu hızın altında kaybolmaktadır ve yüzeyler daha homojen bir yapıda görülmektedir.



Şekil 3.14. Markalanan yüzeylerde çatlak yapıların değişimleri



Şekil 3.15. (a) kanal çatlaklarının optik mikroskop görüntüsü, (b) çatlak boyutunun lazer tarama hızına göre değişimi

Çıplak gözle bakıldığında çatlak yapıları renklerin görünümünü etkilememektedir. Bu noktada önemli olan çatlak yapılarının, mikro çizikler gibi herhangi mekaniksel hasara karşı aşınma direncine etkisidir. Çatlakların aşınma direncine etkisini belirlemek için yüzeylere mikro çizik testi uygulanmıştır. Scratch test cihazı ince film ve kaplamaların yüzeylerinin kırılma, deformasyon ve yapışma gibi mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılır. Aynı zamanda altlık ve film sisteminin sürtünme ve yapışma kuvvetini karakterize etmede kullanılır [78]. Bu teknik keskin bir uç ile malzemede kontrollü bir çizik oluşturmaya dayanır. Kritik yük değerinde kaplamada kırılmalar başlar. Kritik yükleme değeri yükleme koluna eklenmiş olan ses duyargaçı ve optik mikroskop ile saptanır [79].



Şekil 3.16. (a) Sürtünme katsayısının ve çizik sertliğinin lazer tarama hızına göre değişimi, (b) mikro çizik testi ardından yüzeylerin optik mikroskop görüntüsü

Mikro Çizik Testi sonuçları incelendiğinde, işlenmemiş yüzeyin sürtünme katsayısı 0,44 iken işlenmiş yüzeylerdeki sürtünme katsayısı max 0,21 olarak ölçülmüştür. Tam tersine işlenmemiş yüzeyin çizik sertliği 1,1 GPa iken 1550 mm/s tarama hızında işlenmiş yüzeyin minimum çizik sertlik değeri 1,98 GPa'dır. Genel olarak değerlendirildiğinde lazer tarama hızı azaldığında -sürtünme katsayısı azalırkenyüzey sertliğinde artış gözlemlenmiştir. Bu davranış kristal yapı ve filmin yüzey morfolojisi ile açıklanabilir [80]. Literatürde de belirtildiği ve XRD sonuçlarından gözlendiği üzere, ısısal oksitlenme işleminde oluşma olasılığı yüksek olan rutile oksit fazı düşük sürtünme katsayısı ve yüksek sertliğe sahiptir [81]. Lazer tarama hızı azatlığında malzeme yüzeyinde biriken ısı miktarı artacağından yüksek sıcaklıkta kararlı haldeki rutile faz oranı artmıştır. Ek olarak tarama hızı arttırıldığında çatlak tanecik boyutunun azaldığı gözlenmiştir. (Şekil 3.15 (b)). Bu da aynı zamanda şu anlama gelir: Aynı mesafede sürtünme katsayısındaki artışa sebep olan daha fazla sayıda çatlak sınırı vardır. Basavaraju ve çalışma arkadaşlarının belirttiği gibi yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla sürtünme katsayısı da artmaktadır [81]. Nano ölçekli katman kalınlığından dolayı altlık sertliğinin yüzey çizik sertliğinin ölçümünde katkı sağlayacağı muhtemeldir. Şekil 3.17'den görüldüğü gibi oksit tabakadan yaklaşık 30 µm malzemenin içine doğru bir derinlikte ısının etkisi ile titanyum, mikroyapı fazlarının en serti olan martensite yapısına dönüşmüştür. Hemen hemen aynı dönüşüm derinliği Adams ve calışma arkadasları tarafından titanyum altlıkında gözlemlenmiştir [52].



Şekil 3.17. Lazer ile renkli markalama yüzeylerinde ana malzemedeki mikroyapı değişimi

Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde çatlak testinden sonra film kalınlığına bağlı olarak farklı hasarlanma mekanizmaları olduğu gözlenmiştir. Genellikleçentik açıcı (indenter) ilave çatlaklara sebep olmakta, bununla birlikte her numunenin çatlak tanecik boyutunu azaltmaktadır. 750mm/s ve 550mm/s olan iki kritik tarama hızı arasında delaminasyon gözlenmiştir. (Şekil 3.16 (b) S1.9 ve S1.11) Ancak lazer tarama hızı 150mm/s'ye düşürüldüğünde indenter iz genişliği düşük sürtünme katsayısı ve yüksek çizik sertliği sebebiyle daralmaktadır. Bu durumda düşük yoğunluklarda (fluence) gözlemlenen delaminasyonun aksine, indenter çatlakların görülememesine sebep olur. Penetrasyon/Nüfuziyet derinliği ve artık derinlik grafikleri incelendiğinde kalıntı/artık derinliğin sıfıra yakın olduğu gözlenmiştir. İşlenmiş yüzeyde hasar oluşumunun plastik deformasyonun bir sonucu olarak ortaya çıktığı söylenebilir.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, atmosferik şartlarda endüstriyel fiber lazer kullanılarak, lazer tarama hızının değiştirilmesiyle titanyum yüzeylerinin farklı renkleri elde edilmiştir. Oksit tabakasındaki oksijen birikimi sebebiyle yüzeyde renk oluşumu lazer tarama hızıyla doğrudan etkilenir. Lazer tarama hızına ek olarak tarama sıklığının da yüzeylerdeki renk değişimine önemli derecede etkisinin olduğu görülmüştür.

Altlıktaki oksit tabakası yüzeyin mekanik özelliklerini etkileyen Ti₂O, TiO, TiO₂ (rutil ve anatas) titanyum oksitlerini ve TiN fazını içermektedir.

Lazerle yüzey işleme işlemlerinin doğası gereği hızlı ısınma ve soğuma gerçekleşmektedir. Bu durum tarama hızının azalmasıyla tanecik boyutu artan kanal çatlak ağlarının oluşumuna neden olur. Bu çatlaklar yüzeyin çıplak gözle bakıldığındaki görünümünde belli olmamasına karşın, kritik bir lazer yoğunluğu aralığında yüzeydeki çizik hasarları artar ve delaminasyona (çatlak katmanın ayrılması) neden olur.

Hızlı ısınma ve soğuma olayının diğer bir etkisi de yüzeydeki sertlik değişimidir. Lazer yoğunluğundaki artış çizik sertliğinde artışa neden olmakta ve böylece altlıkın mikro-yapı çeşitliliği ile aynı zamanda çizik sertliğinin ölçülmesi de mümkün olmaktadır. Buna karşın bazen pullanmalar meydana gelmektedir. Genellikle titanyum altlık ve oksit kaplama arasındaki bağlanmanın/tutunmanın iyi olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Maiman T. H., Stimulated Optical Radiation In Ruby, *Nature*, 1960, **187**, 493-494.
- [2] Einstein A., On the Quantum Theory of Radiation, *Phys. Z.*, 1917, **18**, 121-128.
- [3] Silfast W. T., *Laser Fundamentals*, 2. ed, Cambridge University Press, United States of America, 2004.
- [4] http://slideplayer.biz.tr/slide/2781599/ (Ziyaret tarihi: 11 Haziran 2015)
- [5] Introduction to the Laser Technology http://www.astro.caltech.edu/~lah/ay105/pdf/Laser-Guide.pdf (Ziyaret Tarihi: 19 Temmuz 2015).
- [6] Kwok-san L., Shiu-sing T., Physics World, http://www.hkphy.org/articles/laser/laser_e.html (Ziyaret Tarihi: 28 Kasım 2015)
- [7] Miralles M., Laser Hardening of Cutting Tools, Master's Thesis, Lulea University of Technology, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Lulea, 2003, 2003:210 CIV.
- [8] Sennaroğlu A., Katıhal Femtosaniye Lazerleri, *Bilim ve Teknik*, 2010, **150**, 48-53.
- [9] Koechner W., Bass M., *Solid State Laser: A Graduate Text*, Springer, United States of America, 2003.
- [10] Koester C. J., Snitzer E., Amplification in a Fiber Laser, *Applied Optics*, 1964, 3(10),1182-1186.
- [11] Samson B., A Brief History of Fiber Lasers, CREOL Affiliates Day Presentation, http://www.creol.ucf.edu/Partnerships/Affiliates/AffiliatesDay2014/Presentatio ns/BryceSamsonPresentation.pdf (Ziyaret Tarihi: 27 Ekim 2015)
- [12] Pask H. M., Carman R. J., Hanna D. C., Tropper A. C., Mackachnie C. J., Barber P. R., Dawes J. M., Ytterbium-Doped Silica Fiber Lasers: Versatile Sources for the 1-1.2 μm Region, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1995, **1**(1), 2-13.
- [13] Hanna D. C., Miller A., Finlayson D. M., Osborne P., Fiber Lasers, *Laser Sources and Applications*, SUSSP Puclications, Institute of Physics Publishing, Great Britain, 195-209, 1996.

- [14] Duarte F. J., *Tunable Laser Applications*, CRC Press, United States of America, 2008.
- [15] Hecht J., Fiber Lasers: The State of Art, Laser Focus World, http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-48/issue-04/features/the-state-of-the-art.html, (Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2016).
- [16] Mur J., Fiber Lasers, University of Ljubljana Faculty of Mathematics and Physics Seminar, 2011.
- [17] Zhang Y., Huang G., Development of Fiber Lasers, Bachelor's Thesis, Savonia University, Finland, 2013.
- [18] https://www.rp-photonics.com/gas_lasers.html (Ziyaret Tarihi: 15 Aralık 2015)
- [19] Higgins T. V., The Three Phases of Laser: Solid State, Gas and Liquid, Laser Focus World, 1995, 31, 73-85.
- [20] Brown M. S., Craig A. B., Fundamentals Of Laser-Material Interaction and Application To Multiscale Surface Modification, Editors: Sugioka K., Meunier M., Pique, A., *Laser Precision Microfabrication*, 1st ed, Springer, New york, 90-95, 2010.
- [21] Heller J., Bartha, J. W., Poon, C. C., Tam, A. C., Temperature Dependence Of The Reflectivity Of Silicon With Surface Oxide At Wavelengths Of 633 And 1047 nm, *Appl. Phys. Lett*, 1999, **75**, 43-45.
- [22] Hecht E., Optics, 4th ed., Addison Wesley, San Francisco, 2002.
- [23] Xin-yu T., Duan-ming Z., Feng M., Zhi-hua L., Di Y., Xiao-zhong Z., Theoretical and Experimental Study Of Energy Transportation and Accumulation In Femtosecond Laser Ablation On Metals, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, **19**, 1645-1650.
- [24] Vitiello M., Ultrashort Pulsed Laser Ablation Of Solid Targets, Ph.D. Thesis, Università Degli Studi Di Napoli Federico II, Napoli, 2005.
- [25] Vlahos E., High Dynamic Range, Long-Arm Autocorrelation Measurements Of Ultrashort Pulses Used In Femtosecond Laser Micromachining, Master's Thesis, The Pennsylvania State University, Collage of Engineering, Pennsylvania, 2005.
- [26] Leitza K. H., Redlingshöfera B., Regc Y., Otto A., Schmidt M., Metal Ablation with Short and Ultrashort Laser Pulses, *Physics Procedia*, 2011, **12**, 230-238.
- [27] Semaltianos N. G., Nanoparticles by Laser Ablation, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, **35**, 105-124.
- [28] http://www.art-innovation.nl (Ziyaret Tarihi: 05 Ekim 2015).

- [29] Ready J. F., *Industrial Applications of Lasers*, 2nd ed., Academic Press, Minnesota, 1997.
- [30] Jelinkova H., Lasers for Medical Aplications: Diagnostic, Therapy and Surgery, Woodhead Publishing, Cambridgeshire, 2013.
- [31] Majumdar J. D., Manna I., Laser Processing of Materials, *Sadhana*, 2003, **28**, 495–497.
- [32] Erdoğan M., Öktem B., Kalaycıoğlu H., Yavaş S., Mukhopadhyay P. K., Eken K., Özgören K., Aykaç Y., Tazebay U. H., Ilday F. Ö., Texturing Of Titanium (Ti6Al4V) Medical Implant Surfaces With MHz-repetition-rate Femtosecond And Picosecond Yb-doped Fiber Lasers, *Optics Express*, 2011, **19**, 10986-10996.
- [33] Yang Y., Yang J., Liang C., Wang H., Zhu X., Kuang D., Yang Y., Subwavelength Surface Structuring Of NiTi Alloy By Femtosecond Laser Pulses, *Appl Phys A*, 2008, **92**, 635-642.
- [34] Groenendijk M. N. W., Meijer J., Surface Microstructures Obtained By Femtosecond Laser Pulses, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2006, 55, 183-186.
- [35] Gnanamuthu D. S., Laser Surface Treatment, Applications of Lasers in Material Processing, *American Society for Metals*, 1979, **19**(5), 177-211.
- [36] http://www.us.trumpf.com/en/products/lasertechnology/solutions/applications/surface-treatment/laser-hardening.html (Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2015).
- [37] Zhang Y. K., Zhang S. Y., Study of Visual Inspection And Control Methods Of Effectiveness Of Laser Shock Processing, Applied Physics A: Materials Science and Processing, 1997, 65, 419-423.
- [38] Gencalp Irizalp S., Saklakoglu N., Akman E., Demir A., Pulsed Nd:YAG Laser Shock Processing Effects On Mechanical Properties Of 6061-T6 Alloy, *Optics* & Laser Technology, 2014, 56, 273-277.
- [39] Suttman O., Moalem A., Kling R., Ostendorf A., Drilling, Cutting, Welding, Marking and Micromachining, Editors: Sugioka K., Meunier M., Pique A., *Laser Precision Microfabrication*, Springer, New York, 90-95, 2010.
- [40] Casalino G., Curcio F., Memola F., Investigation On Ti6Al4V Laser Welding Using Statistical And Taguchi Approaches, *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 167, 422-428.
- [41] Jundt H., Junghans J., Microscopic Material Interactions by Laser Engraving, *Proc. SPIE*, 1987, **744**, 147-155.
- [42] Diamanti M. V., Del Curto B., Pedefferi M. P., Interference Colors Of Thin Oxide Layers On Titanium, *Color Res. Appl.*, 2008, 33, 221-228.

- [43] Bosman J., Processes and Strategies for Solid State Q-switch Laser Marking Of Polymers, Ph.D. Thesis, University of Twente, Hollanda, 2007.
- [44] Li Z. L., Zheng H. Y., Teh K. M. Liu Y. C., Lim G. C., Seng H. L., Yakovlev N. L., Analysis Of Oxide Formation Induced By UV Laser Coloration Of Stainless Steel, *Applied Surface Science*, 2009, 256, 1582-1588.
- [45] Klimt B. H., Review Of Laser Marking and Engraving, *Laser & Optronics*, 1988, **55**, 61-67.
- [46] Leone C., Genna S., Caprino G., De Lorio I., AISI 304 Stainless Steel Marking By A Q-switched Diode Pumped Nd:YAG Laser, *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210, 1297-1303.
- [47] Qi J., Wang K. L., Zhu Y. M., A Study On the Laser Marking Process Of Stainless Steel, *Journal Of Materials Processing Technology*, 2003, **139**, 273-276.
- [48] Zheng H. Y., Lim G. C., Wang X. C., Tan J. L. Process Study for Laser Induced Surface Coloration, *Journal of Laser Applications*, 2002, **14**, 215-221.
- [49] Zheng H., Lim G.C., Process for Laser Marking Metal, 2003, U.S. Patent No. 09/799724., U.S. Patent and Trademark Office.
- [50] Laakso P., Ruotsalainen S., Pantsar H., Penttila R., Relation of Laser Parameters in Color Marking of Stainless Steel, http://www.vtt.fi/files/research/ism/manufacturingsystems/relation_of_laser_pa rameters_in_ccolo_marking_of_stainless_steel.pdf (Ziyaret Tarihi: 17 Nisan 2015).
- [51] Van Gils S., Mast P., Stinjs E., Terryn H., Colour Properties Of Barrier Anodic Oxide Films On Aluminium An Titanium Studied with Total Reflectance and Spectroscopic Ellipsometry, *Surface & Coatings Technology*, 2004, 185, 303-310.
- [52] Adams D. P., Murphy R. D., Saiz D. J., Hirschfeld D. A., Rodriguez M. A., Kotula P. G., Jared B. H., Nanosecond Pulsed Laser Irradiation Of Titanium: Oxide Growth And Effects On Underlying Metal, *Surface and Coating Technology*, 2014, 248, 38-45.
- [53] Antonczak A. J., Stepak B., Koziol P. E., Abramski K. M., The Influence Of Processs Parameters On The Laser-induced Coloring of Titanium, *Applied Physics A Material Science & Processing*, 2014, **115**, 1003-1013.
- [54] Adams D. P., Hodges V. C., Hirschfeld D. A., Rodriguez M. A., McDonald J. P., Kotula P. G., Nanosecond Pulsed Laser Irradiation Of Stainless Steel 304L: Oxide Growth And Effects On Underlying Metal, *Surface and Coating Technology*, 2013, 222, 1-8.

- [55] Veiko V., Odintsova G., Ageev E., Karlagina Y., Loginov A., Skuratova A., Gorbunova E., Controlled Oxide Films Formation By Nanosecond Laser Pulses For Color Marking, *Optics Express*, 2014, 22, 24342-24347.
- [56] Wautelet M., Bauffay L., Laser Induced Oxidation Of Thin Cadmium and Copper Films, *Thin Solid Films*, 1983, **100**, 9-12.
- [57] Ursu I., Nanu L., Dinescu M., Henning A. L., Mihailescu I. N., Nistor L. C., Teoderescu V. S., Vanadium Oxidation as a Result Of CW CO₂ Laser Irradiation In Atmospheric Air, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 1984, 35, 103-108.
- [58] Perez del Pino A., Fernandez-Prads J. M., Serra P., Morenza J. L., Coloring of Titanium Trough Laser Oxidation: Comparative Study with Anodizing, *Surface and Coating Technology*, 2004, **187**, 106-112.
- [59] Hongyu Z., Laser-induced Colours On Metal Surfaces, *Advanced Machining Group Process Technology Division*, PT/01/004/AM, 1-7, 2001.
- [60] http://www.coatsindustrial.com/tr/information-hub/apparelexpertise/metamerism-and-illuminants (Ziyaret Tarihi: 24 Ekim 2015)
- [61] Baldevbhai P. J., Anand R. S. Color Image Segmentation for Medical Images Using L*a*b* Color Space, *Journal of Electronics and Communication Engineering*, 2012, 1, 24-45.
- [62] http://wolfcrow.com/blog/what-is-color-space-and-the-tristimulus-values-xyz/ (Ziyaret Tarihi: 24 Ocak 2016)
- [63] McLaren K., XIII-The Development of the CIE 1976 (L*a*b*) Uniform Colour Space and Color Difference Formula, J. Soc. Dyers Colour, 1976, 92, 338-341.
- [64] Bunting F., The Color Shop, Color Primer: An Introduction to the History of Color, Color Theory, and Color Measurement, Light Source Computer Images Inc., Grandville, 1998.
- [65] Antonczak A. J., Kocon D., Nowak M., Koziol P., Abramski K. M., Laser Induced Colour Marking- Sensitivity Scaling For Stainless Steel, *Applied Surface Science*, 2013, 264, 229-236.
- [66] Lawrence S. K., Adams D. P., Bahr D. F., Moody N. R., Mechanical And Electromechanical Behavior Of Oxide Coatings Grown On Stainless Steel 304L By Nanosecond Pulsed Laser Irradiation, *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235, 860-866.
- [67] Suo Z., Fracture in Thin Films, www.seas.harvard.edu/suo/papers/098.pdf, (Ziyaret Tarihi: 17 Ocak 2016).

- [68] O'Hana S., Pinkerton A. J., Shoba K., Gale A. W., Li L., Laser Surface Colouring of Titanium for Contemporary Jewellery, *Surface Engineering*, 2008, 24, 147-153.
- [69] Schuh C. A., Nanoindentation Studies of Materials, *Materials Today*, 2006, **9**, 32-40.
- [70] Oliver W. C., Pharr G. M., An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, *Materials Research Society*, 1992, **7**, 1564-1583.
- [71] Jaworski R., Pawlowski L., Roudet F., Kozerski F., Kozerski S., Petit F., Characterization of Mechanical Properties of Suspension Plasma Sprayed TiO₂ Coatings Using Scratch Test, *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202, 2644-2653.
- [72] http://oceanoptics.com/measurementtechnique/color-measurement/ (Ziyaret Tarihi: 20 Aralık 2015)
- [73] http://www.kimyasanal.com/konugoster.php?yazi=ir14613d3u (Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2015)
- [74] Skowronski L., Antonczak A. J., Trzcinski M., Lazarek L., Hiller T., Bukaluk A., Wronkowska A. A, Optical Properties of Laser Induced Oxynitride Films on Titanium, *Applied Surface Science*, 2014, **304**, 107-114.
- [75] http://merlab.metu.edu.tr/x-isini-difraktometresi (Ziyaret Tarihi: 23 Aralık 2015)
- [76] Perez del Pino A., Serra P., Morenza J. L., Coloring of Titanium by Laser Processing in Air, *Thin Solid Films*, 2002, **415**, 201-205.
- [77] Gyorgy E., Perez del Pino A., Serra P., Morenza J. L., Structure Formation on Titanium During Oxidation Induced by Cumulative Pulsed Nd:YAG Laser Irradiation, *Applied Physics A*, 2004, **78**, 765-770.
- [78] Tokuda K., Miyashita K., Ubukata T., Structure and Nanomechanical Properties of TiO₂ Films Prepared by RF Sputtering, www.teclab.pref.gunma.jp/research/report/files/H15/H15_22.pdf, (Ziyaret Tarihi: 15 Aralık 2015).
- [79] https://merlab.metu.edu.tr/sites/merlab.metu.edu.tr/files/dokuman/NMTL-2014.pdf (Ziyaret Tarihi: 22 Aralık 2015)
- [80] Izman S., Abdulkadir M. R., Anwar M., Nazim E. M., Rosliza R., Shah A., Hassan M. A., Surface Modification Techniques for Biomedical Grade of Titanium Alloys: Oxidation, Carburization and Ion Implantation Processes, *Titanium Alloys - Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*, 2012, 14, 287-294.

[81] Basavaraju M., Ranganatha S., Effect of Soft Material Hardness and Hard Material Surface Morphology on Friction and Transfer Layer Formation; Dry Condition, *International Journal of Recent Technology and Engineering*, 2013, 2, 40-46.



KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Yayınlar

 Akman E., Cerkezoglu E., Compositional and Micro Scratch Analyses of Laser Induced Colored Surface of Titanium, *Optics and Lasers in Engineering*, 2016, 84, 37-43.

Poster Sunumları

- [1] **Yalaza E.**, Akman E., Kacar E., Demir A., Physical Mechanism of Color Marking on Titanium, *LPM2014-The 15th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, Vilnius, Litvanya, 17-20 Haziran 2014.
- [2] Yalaza E., Akman E., Kacar E., Demir A., Titanyum Üzerine Renkli Markalamada Lazer Tarama Hızının Etkisi, *16. Ulusal Optik, Elektrooptik ve Fotonik Çalıştayı*, Kocaeli, Türkiye, 5 Eylül 2014.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Çorlu'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Çorlu'da tamamladı. 2008 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2013 yılında mezun olup, 2013-2016 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrooptik Sistem Mühendisliği'nde yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2014 Şubat ile 2015 Ocak tarihleri arasında Kocaeli Üniversitesi Teknoloji Transfer Ofisi'nde Eğitim, Tanıtım ve Bilgilendirme Uzmanı olarak görev yapmıştır. 2015 Mart ayından beri Aydınlatma Armatürleri üreten bir firmanın Ar-Ge Merkezi'nde, Fotometri ve Çevre Şartları Test Laboratuarları'nın sorumlusu olarak görev yapmaktadır.