

Orman ürünleri endüstrisinde kullanılan fenol ve melamin formaldehit tutkallarının paslanmaz çelik (AISI 316L) korozyonuna etkisi

Hüsnü Gerengi^a, Çağlar Akçay^{b,*}, Cengiz Güler^b, Halil İbrahim Şahin^b

^aDüzce Üniversitesi, Kaynaşlı Meslek Yüksekokulu, Korozyon Araştırma Laboratuvarı, Düzce

^bDüzce Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Düzce

* İletişim yazarı/Corresponding author: caglarakcay@duzce.edu.tr, Geliş tarihi/Received: 23.12.2011, Kabul tarihi/Accepted: 12.07.2012

Özet: Korozyon genel anlamda, malzemenin bulunduğu ortamda özelliklerini kaybederek parçalanması ve kullanılamaz hale gelmesidir. Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışındaki tüm metaller buldukları ortama bağlı olarak korozyona çok daha hızlı uğramaktadırlar. Korozyon olayı endüstrinin her bölümünde kendini göstermektedir. Korozyona uğrayan cihazların bozulması veya arızalanması sonucu endüstri üretiminin azalması, korozyon ürünü malzemelerin insan sağlığı ve çevre açısından son derece zararlı olduğunun iyice anlaşılması, yeraltı maden yataklarının hızla tükeniyor olması gerçekleri korozyonun önemini arttırmaktadır. Tutkal üretimi esnasında kullanılan mikserler, tanklar ve borular ayrıca üretim sonrası yapılan sevkiyatlarda kullanılan sevkiyat kazanları genelde paslanmaz çelikten yapılmıştır. Bu çalışma ile orman endüstrisinde en yaygın kullanılan tutkallar arasında gösterilen fenol ve melamin formaldehit tutkallarının paslanmaz çeliğe olan korozif etkisi, korozyon ölçme metodlarından biri olan Elektrokimyasal empedans yöntemi (EIS) ile belirlenmiş ve sonuçlar tartışılmıştır. Fenol formaldehit tutkalının melamin formaldehite göre daha korozif olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Fenol formaldehit, Melamin formaldehit, Korozyon, Paslanmaz çelik (AISI 316L), EIS

The corrosion effect of phenol and melamine formaldehyde glues used in the forest product industry on stainless steel (AISI 316L)

Abstract: Corrosion generally a means fragments and becomes unusable through the loss of its properties in its environment. All metals except the noble metals such as Au, Pt, Ir and Pd corrode quickly depending on their environment. Corrosion has been observed in all areas of industry. Decreases in industrial production through the breakdown of corroded devices, an understanding that corroded products are extremely harmful in terms of human health and environment and accelerated rate of using underground mineral deposits increases the importance of corrosion. Mixers, tanks and pipes used in the production of glue and shipment tanks used in the shipment of glue are generally made of stainless steel. In this study, the effect of corrosion by phenol and melamine formaldehyde glues which are indicated as the most commonly used glues in the forest industry, on stainless steel (AISI 316L) is determined and discussed through the electrochemical impedance method (EIS) which is one of the methods of measuring corrosion. Phenol formaldehyde glue was found to be more corrosive than melamine formaldehyde glue.

Keywords: Phenol formaldehyde, Melamine formaldehyde, Corrosion, Stainless steel (AISI 316L), EIS

1. Giriş

Korozyon reaksiyonları termodinamik ilkeler doğrultusunda incelendiğinde istemli süreçler olduğu görülecektir. Metaller tabiatta genellikle oksit ve sülfür bileşikleri halinde bulunurlar. Bu bileşikler halinde iken serbest enerjileri en düşük durumdadır. Minimum enerjiye eğilimi korozyon reaksiyonlarının temel gerçekleşme sebebidir. Yapılan araştırmalar korozyondan kaynaklanan zararların ülkemiz gayri safi milli hâsılının % 2-5'i kadar olduğunu göstermiştir (Çoban, 2006). Açık atmosferde bulunan tanklar, depolar, betonarme direkleri, korkuluklar, taşıt araçları, yer altı boru hatları, rafinerilerde, deniz altılarında, fabrikalarda kullanılan birçok makine ekipmanları korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon olayı ile beklenenden daha kısa sürede servis dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir (Uhlig ve Revie, 1985).

İngiltere devlet korozyon komitesinin yaptığı araştırmaya göre, İngiltere'de yıllık 1365 milyon paund korozyon ve korozyonun neden olduğu ekonomik kayıp söz konusudur (Kenneth, 1998). Korozyonun neden olduğu ekonomik kayıplar tahmin edilenlerin çok üstündedir. Örneğin, patlak

bir su borusunu değiştirmek ile o patlağın tespit edilinceye kadar neden olduğu ekonomik zarar, zaman ve iş kaybı kıyaslanamayacak kadar farklıdır.

Çelik, metalik demirin karbon, manganez, fosfor, silisyum, kükürt gibi birçok elementlerle bileşimi sonucu oluşan bir malzemedir. Dünyada metal üretiminin % 95'ini demir oluşturmakta ve demirin karbon ile yaptığı alaşımlar, orman endüstri sektörü de dâhil olmak üzere birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi demirin kristal yapısının sıcaklığa bağlı olarak değişen (allotropik) bir metal olması ve demir-karbon alaşımlarına ısıl işlemler veya alaşımlama yoluyla farklı özellikler kazandırılabilmesidir (Kayır ve Baççıl, 2008).

20. yüzyılın başlarında 28 milyon ton olan dünya demir çelik tüketimi bu yüzyılın sonunda 780 milyon tona ulaşmıştır. 2007 yılında dünya ham demir çelik üretimi 1 milyar 344 milyon ton olduğu rapor edilmiştir. Türkiye'de ise 2007 yılında, 25 milyon 760 bin ton ham demir üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu açıdan bakıldığında, çeliğin ne derece önemli bir malzeme olduğu daha iyi anlaşılacaktır (Kayır ve Baççıl, 2008).

Organik yapıştırıcılar, sentetik ve doğal yapıştırıcılar olmak üzere ikiye ayrılır. Özellikle orman ürünleri

sektöründe kullanılan sentetik yapıştırıcılar Duroplastlar, Termoplastlar ve Elastomerler olarak üçe ayrılırlar (Burdurlu,1984). Orman ürünleri sektöründe yongalevha, MDF ve kontrplak gibi ürünlerde daha çok duroplast (polikondenzasyonlu) tutkallar kullanılmaktadır. Bu ürünlerin kullanımı % 90'dan fazladır. Bunlar üre formaldehit, fenol formaldehit, melamin formaldehit, resorsin formaldehit tutkallarıdır. Bu nedenle evlerde ve diğer ekstrem iklim koşulları için üretilen ahşap esaslı kompozit malzemelerde yapıştırıcıların meydana getirdiği korozyon etkisinin araştırılması çalışmanın esasını teşkil etmektedir.

Termoset tutkallar, çapraz bağ yapısına sahip olup ısı yoluyla sertleşen polimerlerdir. Bunlar genellikle sentetik tutkallar olarak bilinirler. Termosetler, katalizör veya ısı etkisiyle katılaşırlar ve bozunmadan tekrar eski haline getirilmeleri ya da yumuşatılmaları imkansızdır (Korucu ve Mengeloğlu, 2007). Çizelge 1'de bölgelere göre dünya toplam termoset üretimi verilmiştir.

Fenol formaldehit tutkalları 20. yüzyılın başlarında geliştirilen sentetik polimer sınıflarının en eski olanlarıdır. Bu tutkallar yüksek mukavemet, ahşap malzemeye iyi nüfuz edebilme ve üstün yapıştırma özelliklerinden dolayı laminasyon ve kompozitlerde kullanılmaktadır (Frihart, 2005). Fenol formaldehit, fenol ve formaldehitin bileşiminden oluşur. Fenol ham petrolden elde edilen altı karbonlu aromatik bileşiktir. Fenolün temel bileşenleri ise tolüen ve benzendir. Tolüen benzoik asitten dönüştürülür, benzen ise propilen ve kümen'in bir karışımıdır. Benzoik asit ile birleşerek fenolü oluşturur (Uysal ve Kurt, 2005).

Fenol formaldehit sıvı halde % 47'lik katı madde ihtiva etmektedir. Tutkal bu halde iken lamine ağaç malzeme veya tabakalı ağaç malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Fenol formaldehit kondenzasyonu asidik veya alkali ortamda olmaktadır. Kondenzasyon suda çözülebilir durumda iken notralize edilir (Resol). Yapıştırma işleminde yarıda kalmış kondenzasyon, yüksek ısıda üç boyutlu ağlar oluşturacak şekilde ve sonunda çözülmeyen, erimeyen katı madde haline dönüşür. Buna C durumu (Resit) denilmektedir. Fenol formaldehitin kondenzasyonu reaksiyonu Şekil 1'de görülmektedir.

Fenol formaldehit havaya, birçok asit çeşitlerine, yağ ve asit çözücülerine karşı dayanıklıdır. Ekstrem iklim koşullarına karşı dayanıklılık gerektiğinde fenol formaldehit tutkalının kullanılması tercih edilmektedir.

Melamin tutkalları, 60 yıldan beri ticari olarak kullanılmaktadır. Melamin (1,3,5-triamino-2,4,6-triazine) ve formaldehiden oluşan önemli amino reçinelerindedir. Melamin formaldehitin kendisi dekoratif laminantlarda, tutkallarda, kaplamalarda ve diğer ürünlerde kullanılan sert ve katı bir polimerik maddedir. Düşük yanıcılık özelliği, sert ve katı madde olma gibi avantajlarından dolayı ağaç malzemenin özelliklerini iyileştirmektedir (Gindl vd., 2003).

Çizelge 1. Bölgelere göre dünya toplam termoset tutkal üretimi (URL 1)

Bölgeler	1994 (1000 ton)	2000 (1000 ton)	Yıllık ortalama değişme (1000 ton)
Kuzey Amerika	5500	6700	3.3
Güney Amerika	290	360	3.7
Batı Avrupa	5130	5900	2.4
Doğu Avrupa	2010	2190	1.4
Afrika/Ortadoğu	275	365	4.8
Asya/Okyanusya	3120	4205	5.1
Dünya Toplamı	12650	16135	4.1

Melamin formaldehit diğer tutkallara nazaran daha pahalı bir tutkal olduğundan dolayı genellikle üre formaldehit

belli oranlarda karıştırılarak kullanılır. Üre formaldehit ile % 25-75 oranında karıştırıldığında suya karşı önemli ölçüde dayanabilmektedir. Sulu çözeltisinin dayanım süresi çok kısa olduğundan dolayı toz halinde satılır (Fidan, 2005; Çavuş, 2008).

Melamin formaldehit tutkalı, melamin ve formaldehitin kondenzasyonu sonucu elde edilmektedir. Melamin formaldehit tutkalı üretiminde, reaksiyon ortamı pH'ı 5-6 olarak ayarlanır. 1 mol melamin 6 mol formaldehit ile karıştırılarak reaksiyon başlar ve kademeli olarak devam eder (Şekil 2). Reaksiyon ürünleri suda çözülebilir duruma geldiğinde reaksiyonun sonu beklenmeden çözeltinin nötrleştirilmesi ve soğutulmasıyla reaksiyon yarıda durdurulur. Reçine toz halindeyken kuru ve serin bir yerde saklandığında 1 yıl dayanabilmektedir (Fidan, 2005; Çavuş, 2008).

Melamin formaldehit, üre formaldehit gibi sadece asidik koşullar altında değil aynı zamanda nötral koşullarda ve alkali koşullarda da gerçekleşebilmektedir. Metilmelaminin hidrofobik ara ürünler vermek için oluşturduğu reaksiyon su ile formaldehidin ayrışması sonucu metil eter bağları oluşur. Bunun sonucu olarak reçinenin boyutu hızla artar. Şekil 2'de görüldüğü gibi bu ara elemanlar ticari melamin formaldehide büyük hacim kazandırır. Bu sertleşme mekanizması amino ve metilol gruplarının reaksiyonu aracılığıyla arzu edilen melamin formaldehit çözünmezliği ve erimezliğine dönüşümü sağlar. Yapılan araştırmalarda melamin formaldehitin, en iyi fiziksel özelliklerinin ve kondenzasyon derecesininin çapraz bağlanma sonucu elde edildiği görülmüştür (Fidan, 2005; Çavuş, 2008).

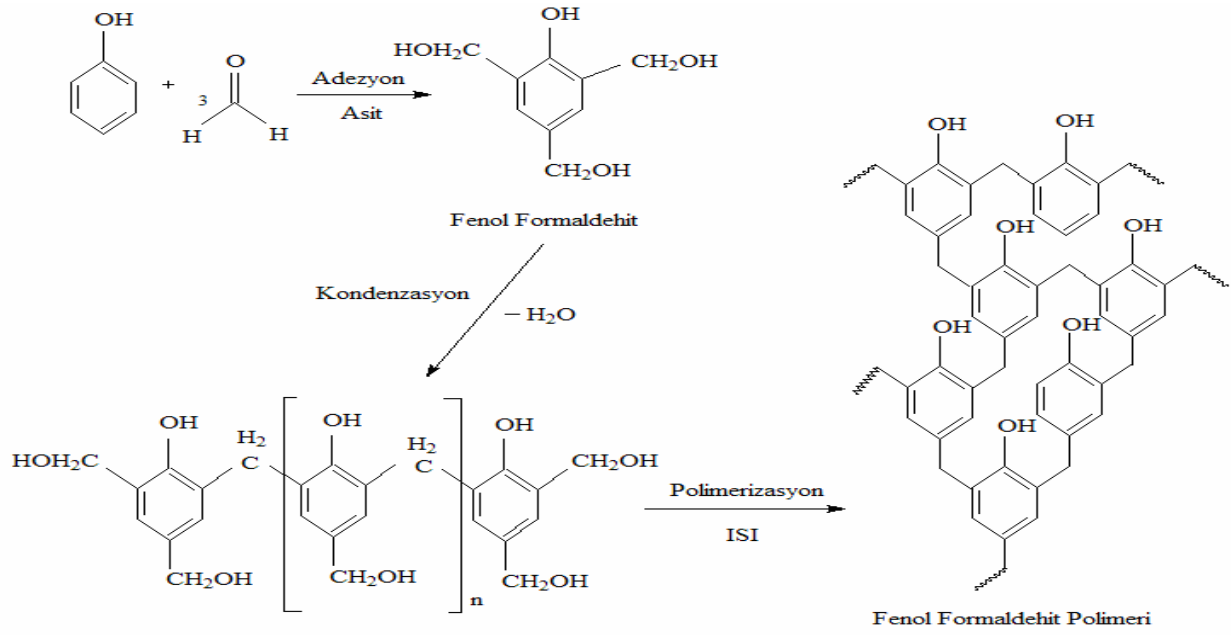
Sentetik tutkalların üretimi aşamasında kullanılan mikserler, tanklar ve borular ile kompozit malzeme üretimi sırasında tutkallama, serme üniteleri, ön presler ve sıcak presler, sıvı halde kullanılan tutkal nedeniyle özellikle yonga ve lifler % 20'lere varan rutubet içerdiğinden korozyon etkisine maruz kalabilmektedir. Korozyon etkisi ile pres sacları ve tablaları deformasyona neden olmaktadır. Bunun sonucunda elde edilen levha türü ürünler, pürüzlü yüzeylerin oluşmasına ve çok fazla kalınlık toleransına sahip bir malzeme ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla yüzeylerin zımparalama ile düzeltilmesi gibi işlemlerde zayıfın da artmasına yol açmaktadır. Diğer yandan melamin kâğıt empenye edilerek sürekli preslerde elde edilen folyolar ya da sıcak preslerde uzun süre bekletilerek üretilen laminant malzemenin korozyon etkisi ile yüzey düzgünlüğünü olumsuz etkileyebilecek sakıncaları göz önünde bulundurmamak gerekmektedir.

Bu çalışma ile orman endüstrisinde en yaygın kullanılan tutkallar arasında gösterilen fenol ve melamin formaldehit tutkallarının paslanmaz çeliğe olan korozif etki, korozyon ölçme metodlarından biri olan EIS ile belirlenmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

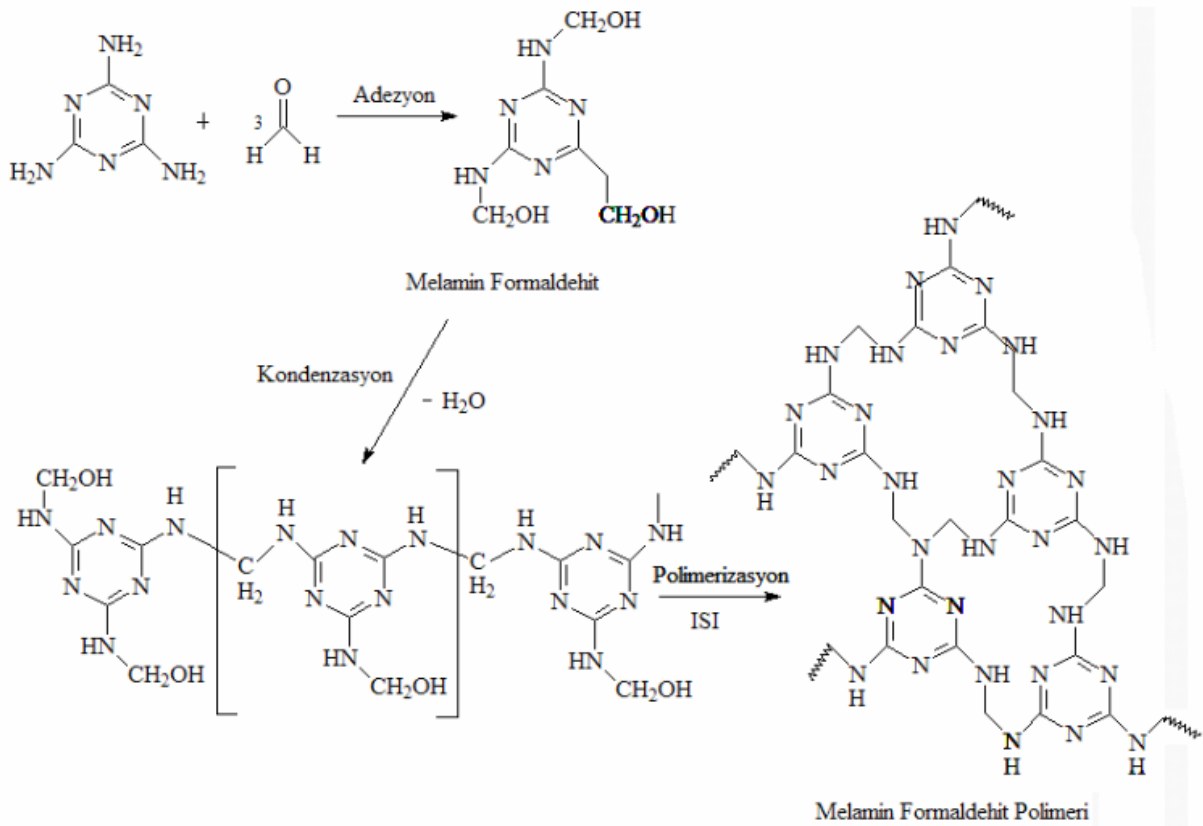
2. Materyal ve yöntem

2.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi

EIS, 30 yıldan beri korozyon hızı ölçümlerinde başarıyla kullanılan bir yöntemdir. Sistemin elektrokimyasal yapısı hakkında geniş bilgi verdiği için hemen her sektörde kullanılmaktadır. Doğru akım kaynakları kullanılarak yapılan ölçümlere nazaran elektrot üzerinde çok az etkiye bulunur. Dolayısıyla daha güvenilir bilgiler verir (Cogger ve Evans, 1999). Bu yöntem, Ohm yasası temeline bakılarak daha iyi anlaşılır. Ohm yasası, direnç değerinin, voltaj ile akım arasındaki oran olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 1. Fenol formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu (Frihart, 2005)



Şekil 2. Melamin formaldehitin kondenzasyonu (Frihart, 2005)

$$R = \frac{E}{I} \quad (1)$$

Fakat bu ideal koşullar için söz konusudur. Alternatif akım kullanımında, frekansın sıfır değerine eşit olmadığı durumlarda veya sistemde başka tür devre elemanlarının olması durumunda ortaya empedans kavramı çıkmaktadır.

$$Z = \frac{E}{I} \quad (2)$$

Elektrokimyasal empedans veya AC empedans yöntemi, genelde 0.001 Hz – 100.000 Hz frekans 5 ile 50 mV voltaj aralığında, hücreye ufak bir sinüzoidal gönderilmesiyle ölçülür. Sistem bu etkiye aynı frekansta fakat biraz geriden cevap verir. Bu etkileşim Şekil 3 üzerinde gösterilmektedir. Alternatif gerilimin frekans değeri f (hertz), açısal frekansı ω (rad.s⁻¹) ile gösterilir.

$$\omega = 2\pi f \quad (3)$$

Frekansa bağlı olarak elde ettiğimiz sinüzoidal, Şekil 3 incelendiğinde apsis ve ordinat eksenlerin karşılık geldiği noktaları bulmak son derece kolay olacaktır. Şekil 4'te bunun nasıl hesaplanacağı gösterilmiştir (Silverman,1984).

$$i_{\text{Real}} (\text{gerçek akım}) = i_x = |i| \sin(\omega t) \quad (4)$$

$$i_{\text{img}} (\text{hayali akım}) = i_y = |i| \cos(\omega t) \quad (5)$$

(4) ve (5) eşitlikleri kullanılarak;

$$|i|^2 = |i_x|^2 + |i_y|^2 \quad (6)$$

Akım için yazılan bu eşitlikler gerilim içinde aynen yazılabilir. Akım, gerilimden “ θ ” açısı kadar geride olduğunu varsayarsak, eşitlik (4) ve (5) benzer şekli olan;

$$E_y = |E| \sin(\omega t) \quad (7)$$

$$E_x = |E| \cos(\omega t) \quad (8)$$

Eşitlik (2) de veriler yerine konursa;

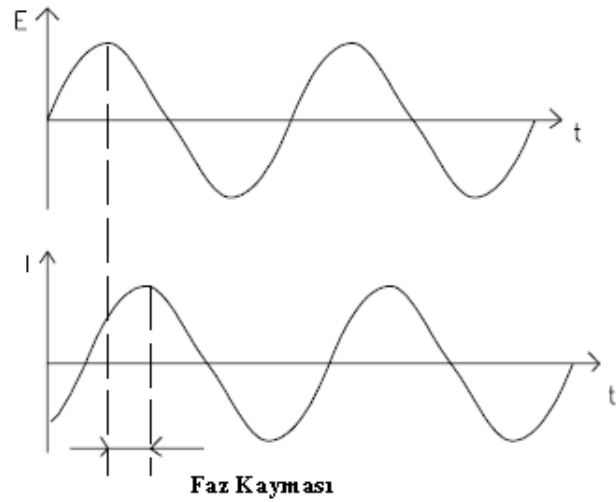
$$Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{|E| \sin(\omega t)}{|i| \sin(\omega t + \phi)} \Rightarrow Z_{\text{im}} \quad (9)$$

$$Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{|E| \cos(\omega t)}{|i| \cos(\omega t + \phi)} \Rightarrow Z_{\text{Re}} \quad (10)$$

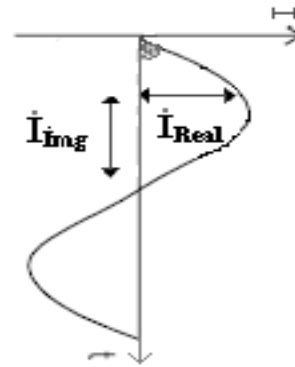
ϕ , burada Şekil 3'de gösterilen, gerilim ve akım arasındaki faz kayması (phase-shift) değeridir. Z_{im} ; hayali empedans, Z_{Re} ; gerçek empedans olarak tanımlanmaktadır. Z_{im} ve Z_{Re} arasındaki ilişki Şekil 5'te gösterilmiştir. Bu iki empedans türü arasında, eşitlik (11) de ifade edilen bir ilişki söz konusudur (Gamry, 2012). EIS tekniğinde metal yüzeyine uygulanan alternatif akım frekansına bağlı olarak

iki farklı direnç değeri elde edilir. Bunlardan biri reel direnç (Z_{re}), diğeri sanal dirençtir (Z_{im}). Bu dirençlerin birbirlerine göre değişimini gösteren Nyquist eğrilerinden istenilen polarizasyon direnci değerleri belirlenmeye çalışılır. Bunun için, metal/çözelti ara yüzeyinde kuramsal olarak beklenen olası direnç ve kapasitif elemanlara göre uygun bir eşdeğer devre oluşturup, uyarılma (fitting) programları ile tüm elemanlar için değerler tahmin edilerek yüzeydeki gelişim izlenebilir. EIS deneyleri 100 kHz – 0.2 Hz frekans aralığında 10 mV genlikte yapılmıştır.

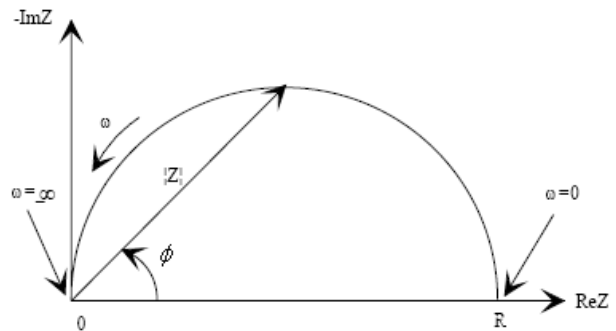
$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{im}}^2 + Z_{\text{Re}}^2} \quad (11)$$



Şekil 3. Sinusoid AC voltaj ve akım sinyali



Şekil 4. I_{Real} (gerçek) ve I_{img} (hayali) akım değerlerinin bulunması

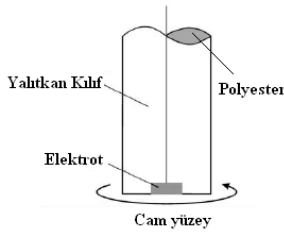


Şekil 5. Z_{im} ve Z_{Re} arasındaki ilişkiden, empedans değerinin (Z) bulunması

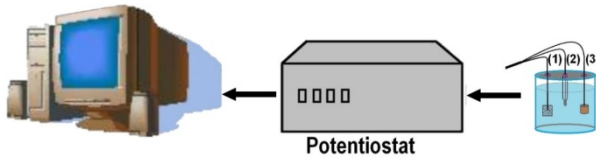
2.2. Numunenin ve tutkalların hazırlanması

Paslanmaz çelik alaşımının bileşimi Çizelge 2’de gösterilmiştir. Çalışma elektrodumuz, 0.2 cm² alana sahip, silindirik diskler şeklinde kesilerek Şekil 6’da gösterildiği gibi etrafı kalın bir polyester tabakası ile kaplanmıştır. Numunemiz, kütlece %3.5’luk hazırlanan NaCl çözeltisi içerisine konulduktan 2 saat sonra EIS ölçümleri yapılmıştır. Ticari kullanım için üretilen (%54.6) fenol ve (%52.5) melamin formaldehit tutkalları Divapan A.Ş. /Düzce’ den temin edilmiştir. (%52.5) melamin formaldehit tutkalının son derece viskoz olduğu görülmüştür. Viskoz çözeltilerde çözülmüş oksijen miktarı az olacağından EIS yöntemi gibi elektrokimyasal yöntemlerle ölçüm yapmak olanaksız olur. Bunun üzerine %100 seyreltme işlemine gidilerek çözelti içerisindeki melamin formaldehit miktarı yarıya indirilmiştir. Melamin formaldehit tutkalı konsantrasyonu bu seyreltme işlemi sonunda %26.25 olmuştur. Şekil 7’de deney düzeneği görülmektedir. Üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodumuz olan paslanmaz çelik, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır (Gerengi vd., 2009).

Numuneler, deney öncesi 400 ile 1800 numaralı zımpara kâğıtları ile iyice zımparalanarak yüzeyin pürüzsüz olması sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra, numunenin yüzeyi saf su ile yıkanarak, asetonla silinip iyice kurutulmuştur. Bütün çalışmalarımız oda sıcaklığında yapılmıştır. EIS ölçümleri, GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde yapılmış, veriler Gamry CMS-5.30 yazılımı ile analiz edilmiştir. Empedans analizleri için ZSimpWin 3.21 yazılımı kullanılmıştır.



Şekil 6. Deneyde kullanılan elektrotların hazırlanış şekli



Şekil 7. Deney Düzeneği [(1) Pt tel, (2) Ag/AgCl elektrot, (3) Çalışma elektrodu]

Çizelge 2. Paslanmaz çelik alaşımının bileşimi

Bileşimdeki Element	Bulunma Yüzdesi (%)
Karbon (C)	0,021
Silisyum (Si)	0,440
Mangan (Mn)	1,260
Fosfor (P)	0,035
Kükürt (S)	0,026
Krom (Cr)	16,290
Nikel (Ni)	10,100
Bakır (Cu)	0,600
Azot (N)	0,058
Kobalt (Co)	0,220
Molibden (Mo)	2,100

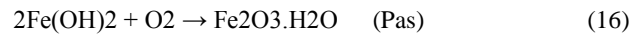
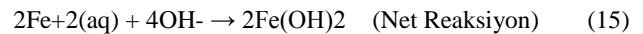
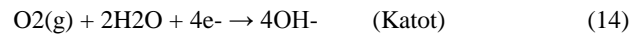
3. Bulgular ve tartışma

3.1. Melamin formaldehit tutkalının paslanmaz çelik korozyonuna etkisi

% 26.25’lik melamin formaldehit tutkalı içerisindeki paslanmaz çeliğin 2 saat boyunca ölçülen potansiyel değişimi Şekil 8’de gösterilmiştir. Potansiyel değişimin yaklaşık 1 saatin sonunda oldukça yavaşladığı görülmektedir. Bu yavaşlama hücre içerisinde melamin formaldehit tutkalı ile paslanmaz çelik arasındaki elektrokimyasal sürecin ilk bir saatte son derece hızlı, sonra yavaş ilerlediğini göstermektedir.

Metal ile tutkallar arasında gerçekleşen elektrokimyasal süreci 2 saat boyunca izledikten sonra EIS ölçümleri yapılmıştır (Gerengi vd., 2010). Şekil 9’da elde edilen Nyquist diyagramları görülmektedir. Empedans analizinde kullanılan devre R(CR)(CR)W şeklinde olduğu ZSimpWin 3.21 programı ile tespit edildi. Elde edilen deney sonuçları ile bu devre arasında uyumun çok iyi olduğu hesaplanan χ^2 değerine bakılarak anlaşılmaktadır. Bu değer melamin formaldehit tutkalı için 3.57E-04 olarak ölçülmüştür. Bu değer analiz etmek için kullandığımız devrenin doğru olduğunu göstermektedir. Eşdeğer devrede üç tane direnç (R) vardır. Sırasıyla ilk R çözelti direncini, ikinci R korozyon sonucu oluşan oksit filmine ait direnci, üçüncü R metalin çözünmesi ile ilgili yük transfer direncini (R_c), W korozyon sonucu oluşan ürünlerin difüzyonu ile ilişkili Warburg empedansını göstermektedir. C_1 ve C_2 de sırasıyla korozyon ürünlerinin ve metal-çözelti ara yüzeyinin kapasitör değerini ifade etmektedir. Çizelge 3’de R(CR)(CR)W devresi kullanılarak elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Çözelti direnci (R_s) 4613 ohm ile oldukça yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi %100 seyreltilmesine rağmen çözeltinin hala yeterince elektrolit olmadığını göstermektedir. Metal yüzeyinde oluşan filmin direnci 278 ohm olarak ölçülmüştür. Paslanmaz çeliğin korozyon mekanizması eşitlik (12-16) da gösterilmiştir (Talbot, 1997; Gerengi ve Nas, 2011).



Oluşan oksit tabakanın direnci eşitlik 15 ile gösterilen ürünün direnci olarak tanımlanabilir. R_3/R_{ct} redoks reaksiyonun düşük frekans aralığındaki elektron transfer direncini, yani yük transfer direncini ifade etmektedir.

Çizelge 3. % 26.25 melamin formaldehit tutkalı içerisine daldırılmış paslanmaz çelik numunesinin korozyonuna dair elde edilen EIS sonuçları

R_s (ohm)	C_1 (F)	R_1 (ohm)	R_2 (ohm)	W (Ss-5)	C_2 (F)	R_3/R_{ct} (ohm)
4613	3.299E-5	278	1268	2.28E-4	1.02E-7	2304

3.2. Fenol formaldehit tutkalının paslanmaz çelik korozyonuna etkisi

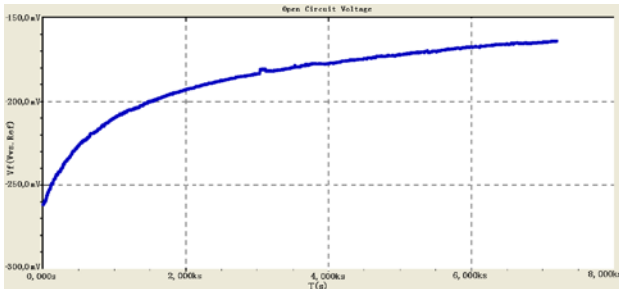
%54.6 derişimindeki fenol formaldehit tutkalı içerisinde konulan paslanmaz çelik korozyonuna ait potansiyel değişimi Şekil 10'da gösterilmiştir. Melamin formaldehit tutkalına göre daha hızlı elektrokimyasal sürecini tamamladığı ve yaklaşık yarım saatin sonunda potansiyelinin 150 mV dolayında sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Reaksiyonun tamamlanması için beklenen 2 saatin sonunda EIS ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 11'de gösterilmiştir. Bu diyagramın melamin formaldehit için elde edilen diyagramından ayrılan en büyük farkı, daha eşdeğer devre bulmadan fenol formaldehit çözeltisinin direncinin melamin formaldehit çözeltisinden daha düşük değerde olduğunu görülmüştür. Şekil 12' de çözelti direncinin Nyquist diyagramları üzerinde nasıl belirlendiği gösterilmektedir. Şekil 9 ile Şekil 12 benzer yapıda olduğu görülmektedir.

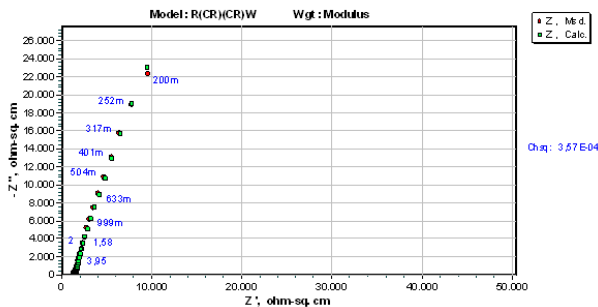
ZSimpWin 3.21 programı yardımıyla yaptığımız analizde R(QR) devresinin uygun eşdeğer devre olduğu hesaplanan χ^2 değerinin sıfıra yakın olması ile anlaşılmaktadır. %54.6 Fenol formaldehit tutkalı için ölçülen χ^2 değeri $3.33E-4$ tür. R(QR) devresinde sırasıyla ilk R, çözelti direncini; ikinci R, yük transfer direncini ifade etmektedir. Q değeri ise korozyon ürünlerinin (Eşitlik 15, 16) ve metal-çözelti ara yüzeyinin sabit faz elemanını belirtmektedir. %54.6 Fenol formaldehit tutkalı için elde edilen EIS ölçümleri Çizelge 4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. %54.6 derişimindeki fenol formaldehit tutkalı içerisinde daldırılmış paslanmaz çelik numunesinin korozyonuna dair elde edilen EIS sonuçları

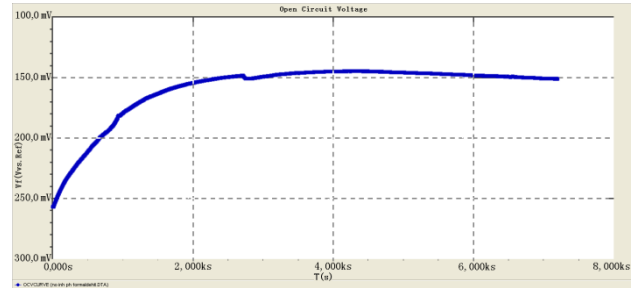
R_s (ohm)	n	R_{ct} (ohm)	Q (Ssnm ⁻²)
149	0.8	1022	4,194E-5



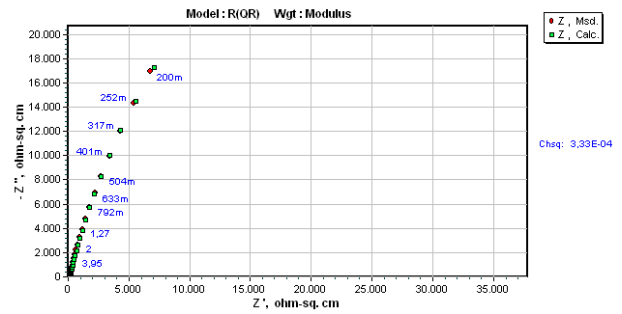
Şekil 8. %26.25'lik melamin formaldehit tutkalı içerisindeki paslanmaz çeliğin 2 saat boyunca ölçülen potansiyel değişimi



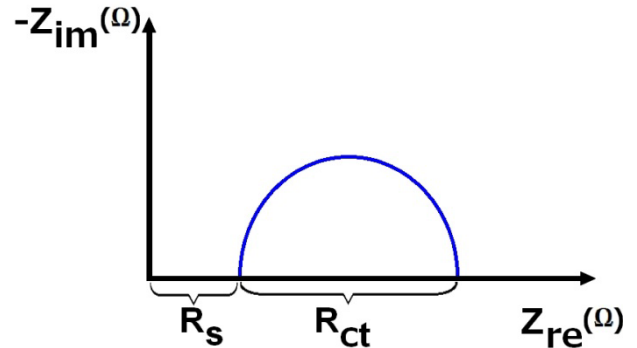
Şekil 9. %26.25 melamin formaldehit tutkalı içerisinde daldırılmış paslanmaz çelik numunesinin korozyonuna dair elde edilen Nyquist diyagramı



Şekil 10. %54.6'lık fenol formaldehit tutkalı içerisindeki paslanmaz çeliğin 2 saat boyunca ölçülen potansiyel değişimi



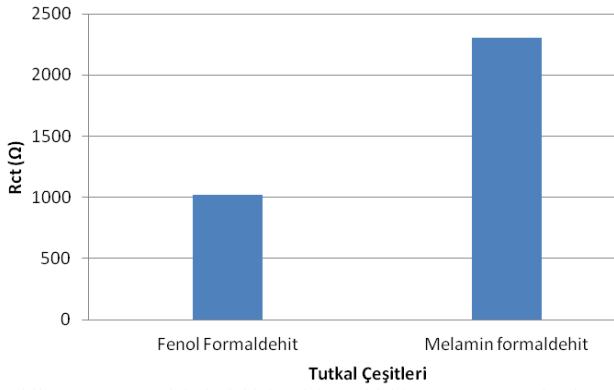
Şekil 11. %54.6 fenol formaldehit tutkalı içerisinde daldırılmış paslanmaz çelik numunesinin korozyonuna dair elde edilen Nyquist diyagramı



Şekil 12. Nyquist diyagramından çözelti direncinin (R_s) hesaplanması

4. Sonuç ve öneriler

EIS ölçümleri fenol formaldehit çözeltisi içerisinde daldırılmış paslanmaz çeliği, melamin formaldehit tutkalına göre daha çok korozyona uğrattığı görülmüştür. Şekil 13'de her iki ortam için hesaplanan R_{ct} değerlerinin değişimi görülmektedir. Bu çalışma özellikle tutkal hazırlama prosesi esnasında paslanmaz çelikten yapılmış malzemelerin korozyona uğradığını ortaya koymaktadır. Zamanla oluşacak korozyon ürünlerinin tutkala karışma olasılığı da bu doğrultuda düşünülmelidir. Özellikle lamine kağıt ve laminant yüzey kaplama malzemelerin üretilmesinde kullanılan melamin formaldehit ile fenol formaldehit reçinesinin meydana getirdiği korozyon etkisi ile pres ünitesi gibi çelik malzeme kullanılmış ekipmanın ekonomik ömrünü kısaltacaktır.



Şekil 13. %54,6 derişimindeki fenol formaldehit ve %26,25 melamin formaldehit tutkalı içerisine konulan paslanmaz çeliğin R_{ct} değeri

Diğer yandan kontrplak gibi levha ürünlerinin de çelik plakalarla doğrudan teması ile doğrudan korozyon etkisi altında olduğu söylenebilir. Bu nedenle korozyon sürecinin daha yavaş yürüdüğü (galvanik seri dikkate alınarak) metallerin seçilmesi konusunda tutkal üretim ve tüketim endüstrisinin Ar-Ge çalışması yapması gerektiği gerçeği yine bu çalışma ile ortaya çıkmıştır.

Teşekkür

Bu araştırma, Düzce Üniversitesi Araştırma Fonunca 2010.26.01.45 No'lu proje ile desteklenmiş, Kaynaşlı Meslek Yüksekokulu, İletken Polimer ve Korozyon Araştırma laboratuvarlarında yürütülmüştür.

Kaynaklar

- Burdurlu E., 1994. Ahşap kökenli Kaplama ve Levha Üretim - Kullanım Teknolojisi, Hacettepe Üniversitesi, Ağaç İşleri Endüstri Müh. Ankara.
- Cogger, N.D., Evans, N.J. 1999. An introduction to electrochemical impedance measurement technique report, no.6, Solartron Instrument.
- Çavuş, V., 2008. I-214 (*Populus X euramericana*) melez kavak klonundan fenol formaldehit ve üre formaldehit tutkalı kullanılarak üretilmiş paralel şerit kerestelerin (PŞK) bazı fiziksel ve mekanik özellikleri, Kahramanmaraş Sütçü İmam

- Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 7-8-9.
- Çoban, K., 2006. Ketonik bazlı reçinelerle paslanmaz çelik ve bakırın korozyonunun önlenmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Fidan, M., 2005. Bazı yıllık lignoselülozik artıklardan fenol formaldehit tipi tutkalların üretimi ve uygulanması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 32-33.
- Frihart, R.C., 2005. Wood Adhesion and Adhesives, USDA, Forest Service, Forest Product Laboratory, Madison, 250-251.
- Gamry, 2012. Basic of electrochemical impedance spectroscopy, <http://www.gamry.com>, (Erişim Tarihi: 18.04.2012).
- Gerengi, H., Darowicki, K., Bereket, G., Slepski, P., 2009. Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS, Corrosion Science, 51, 2573-2579.
- Gerengi, H., Darowicki, K., Slepski, P., Bereket, G., Ryl, J., 2010. Investigation Effect of Benzotriazole on the Corrosion of Brass MM55 Alloy in Artificial Seawater by Dynamic EIS. J Solid State Electrochem 14:897-902.
- Gerengi, H., Nas, S., 2011. Effect of nut shell extract on corrosion of low carbon steel” Fırat University, Institute of Sciences Journal; 23, 2, 87-93, ISSN:1308-9064.
- Gindl, W., Zargar-Yaghubi, F., Wimmer, R., 2003. Impregnation of softwood cell walls with melamine-formaldehyde resin, Bioresource Technology, 87, 325-330.
- Kayır, Y.Z., Baççıl, E.G., 2008. Türkiye’de Paslanmaz Çelik Üretilmeli Mi?, 14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Konferansı, 16-18 Ekim, Beylikdüzü, İstanbul, 2-3.
- Kenneth, R.T., 1998. Corrosion for Science Engineering, ISBN 978-0582238695 Longman pup, 125-225.
- Korucu, T., Mengeloğlu F., 2007. Türkiye tarımsal artık potansiyeli ve alternatif kullanım olanakları, Tarımsal Mekanizasyon 24. Ulusal Kongresi 5-6 Eylül. 297-307.
- Silverman, D.C., 1984. Rotating cylinder electrode for velocity sensitivity testing, Corrosion, 40, 220.
- Talbot, J., 1997. CRC Series in Materyal Science and Technology, Corrosion Science and Technology, CRC Press, Boca Roton, Florida, ISBN 0-8493-8224-6.
- Uhlig, H.H., Revie, R.W., 1985. Corrosion and Corrosion Control, An Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Willey & Sons, 3rd Edition, New York, ISBN :0471078182.
- Uysal, B., Kurt, Ş., 2005. Dimensional stability of laminated veneer lumbers manufactured by using different adhesives after the steam test. G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 18 (4) 681-691.
- URL 1: <http://www.belgeler.com/blg/9t8/plastik-malzemeler> (Erişim Tarihi 01.12.2011).