



AHŞABIN FİZİKSEL, KİMYASAL, MEKANİKSEL VE BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ISIYLA MUAMELENİN ETKİSİ

Deniz AYDEMİR*¹, Gökhan GÜNDÜZ¹

Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 74100 Bartın

ÖZET

Odunun ısıtılması eski çağlardan beri ahşabın kurutması ve özelliklerin modifiye edilmesinde kullanılan bir metottur. Günümüzde de ısı muamelesi aynı nedenlerden dolayı endüstriyel olarak kullanılmaktadır. 150 °C ve üstündeki sıcaklıklardaki muamelelerle odunun rengi değiştirilebilmekte, biyolojik direnç ve boyutsal stabilizasyon iyileştirilebilmektedir. Fakat odunun mekaniksel özelliklerinde kayıplar olmakta ve odunun kimyasal yapısı değişmektedir. Bu dezavantaj ısıyla muamele edilmiş odunun, kullanım yerini sınırlamaktadır. Dünya’da en yaygın kullanılan muamele metodu “Thermowood” olarak adlandırılmakta ve muamele su buharı altında yapılmaktadır. Bu yöntem Finlandiya’da kullanılan ve patenti de bu ülkeye ait olan endüstriyel bir metottur. Bu çalışmada, ahşabın fiziksel, kimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri üzerine ısıyla muamelelenin etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Isıyla muamele, Ahşap, Fiziksel özellikler, Mekanik özellikler.

THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON PHYSICAL, CHEMICAL, MECHANICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF WOOD

ABSTRACT

Since ancient times, heating wood has been used a method to dry and modify its properties. Nowadays, heat treatment is used in industrial processes for the same reasons. Treatment at temperatures above 150 °C can change the color, improve resistance to biodegradation and enhance dimensional stability. However, losses in the mechanical and technological strength of wood may also occur, and this drawback is a limitation for the use of heat-treated wood in a broad range of products. The treatment method used in the world is called “Thermowood” and this method can industrially applied in Finland. The method involves heating wood in a steam atmosphere where the heat causes chemical changes in the structure of the wood. In this study, the effect of heat treatment on wood properties was investigated.

Keywords: Heat treatment, Wood, Physical Properties, Mechanical Properties.

1. GİRİŞ

Tarihi olarak, odun en eski çağlardan günümüze kadar her türlü malzemenin yapımında kullanılmış bir hammaddedir. Günümüzde, yeni teknolojilerin gelişmesiyle ve yeni materyallerin ortaya çıkmasıyla odunun kullanımını azaltmıştır. Buna rağmen, odun hala birçok sektör tarafından kullanılan, biyolojik olarak devamlılığı olan bir materyaldir. Odunun rutubetindeki değişim, anisotropik şişme ve daralmayla birlikte meydana gelen higroskopik değişimler birer sorun yaratmaktadır.

* Yazışma yapılacak yazar: deniz32@gmail.com

Makale metni 18.02.2009 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 27.03.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır.

Problem oluşturan boyutsal stabilizasyonun yanında, biyolojik saldırılar (mantarlar ve böcekler tarafından) gibi problemler de olabilmektedir. Rutubetin, odunun direnci üzerinde önemli bir etkisi vardır. Çünkü mantar ve bakteriler yaşamlarını sürdürebilmek için suyun varlığına ihtiyaç duyarlar. Nem oranı %20'nin altında tutulduğunda mantar ya da bakterilerin yaşamaları için su miktarı yeterli olmamaktadır. Odun %20'nin altındaki rutubetlere kurutulularak gerçekleştirilen kuruma hem çevreye dost hem de etkili bir yöntemdir. Fakat bu durum her zaman etkili olamamaktadır. Örneğin, dış ortamlarda kurutulmuş odunu sudan uzak tutmak mümkün değildir. Bu yüzden, mantar ve bakterilerden ahşap materyali korumak için emprenye çok sık kullanılan bir yoldur. Bu metotların dezavantajı ise toksik maddelerin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Emprenye yöntemleri ayrıca ağacın çalışmasını engelleyemezler. Fakat kimyasal olarak odunu kararlı hale getirebilmektedir. Bu durumda emprenye işlemleri çok pahalı bir hal almaktadır. Son on yılda çevreyle dost ürünlerin kullanılması hızla artmış ve birçok odun koruyucu yasaklanmıştır. Bu durum, biyolojik degradasyon ve boyutsal stabilizasyona karşı kerestelerin çevreyle dost bir şekilde koruma yöntemleri araştırılmaya başlanmıştır.

Odunun ısıyla muamele edilmesi bilimsel olarak ilk defa Almanya'da 1930lu yıllarda Stamm ve Hansen tarafından yapılmıştır. 1940' lı yıllarda Amerika'da White ve 1950' li yıllarda Almanya' da Bavendam, Rundel ve Buro bu konuda araştırmalar yapmışlardır. Kollman ve Schneider 1960' lı yıllarda buldukları bilgileri yayınlamışlar ve bilimsel olarak daha fazla kişi tarafından tartışılmaya başlanmıştır (Mayes and Oksanen, 2002). Bu çalışmalar özellikle 1990' lı yıllardan sonra Finlandiya, Fransa ve Hollanda'da bilim adamları tarafından ele alınmıştır. Birçok önemli çalışma Finlandiya Teknik Araştırma Merkezi (VTT) tarafından yapılmış ve halen bu konuda çalışmalar sürdürülmektedir. Odunun ısıyla muamelesi birkaç metotla (Hollanda-Plato yöntemi, Fransa-Retification ve Les Bois Perdue, Almanya-Yağla ısıl muamele, Finlandiya-ThermoWood (su buharı altında ahşap malzemenin yüksek sıcaklıklarda muamelesi) yapılmasına rağmen en çok kullanılan metot VTT tarafından geliştirilen "ThermoWood" olarak adlandırılan muamele yöntemidir. Günümüz de ticarileşmiş tek yöntemde "ThermoWood" metodudur (Vitaniemi et al., 2001).

Bu yöntemde ahşap malzemeler 180°C'de su buharının koruması altında ısıtılmaktadır. Su buharının ahşap malzemeyi koruması yanında odundaki kimyasal değişim üzerinde de önemli etkisi vardır. Bu muamele sonucunda çevreye dost olan ısıyla muamele edilmiş ahşap materyal elde edilmiş olur. Isı muamelesi süresince odun renginde farklılaşmalar görülmektedir. Oluşan bu ürün farklı nem ortamlarında normal odundan daha fazla kararlı olmakta ve termal iletkenliği iyileşmektedir. Eğer ahşap malzeme, yeterli sıcaklıklarda muamele edilirse; çürüme direnci ciddi oranlarda artmaktadır.

Isıyla muamele süresince biyolojik direnç ve kararlılık artarken özellikle 200°C sıcaklıklardan sonra mekanik özellikler de ciddi düşüşler meydana gelebilmektedir. Kullanılan hammadde; ısıyla muamele edilmiş odunun kalitesini önemli derecelerde etkilemektedir. Prensipite tüm odun türleri ısıyla muamele edilebilmesine rağmen genelde kullanılan hammaddeler; Çam (*Pinus sylvestris* L.), Ladin (*Picea abies*), Huş (*Betula pendula*), Kavak (*Populus tremula*) ağaçlarıdır. Avrupa genelinde Thermowood üreten fabrikaların kapasiteleri 2000 yılında 35,000 m³/yıl, 2004 yılında 75,000 m³/yıl, 2005 yılında 88,000 m³/yıl üretim ve 2006 yılında 95-100,000 m³/yıl olduğu (Aydemir, 2007), günümüzde ise bu kapasitenin 180 – 250,000 m³/yıl üretim gerçekleştirildiği tahmin edilmektedir. Bu çalışmada, ahşap materyalin özellikleri (kimyasal, fiziksel ve mekanik) üzerinde ısıyla muamelenin etkileri araştırılmıştır. Tablo 1' de ısıl işlem görmüş İğne Yapraklı (İYA) ve Yapraklı Ağaç (YA) odunun kullanım yerleri verilmiştir.

Tablo 1. Isıl İşlem Sonrası Ahşap Malzemenin Kullanım Yerleri.

İYA Kullanım Alanı	YA Kullanım Alanı
Dış Cephe Kaplaması	İç Cephe Kaplamaları
İç ve Dış Kapı	İç Mekân Mobilyaları
Pencere ve Pencere Panjurları	Bahçe Mobilyaları
Park ve Bahçe Mobilyaları	Yer Kaplamaları
Sauna ve Sauna Elemanları	Sauna ve Saunanın Çeşitli Kısımları
Yer Kaplamaları	Bahçe Mobilyaları
Havuz Kenarı kaplamaları	
Bahçe ve Teras Zemini Döşemeleri	

2. ISIYLA MUAMELE EDİLMİŞ AHŞAP MALZEMENİN ÖZELLİKLERİ

Isıl işlem görmüş keresteler arasında doğal farklılıktan dolayı özelliklerindeki değişimlerde farklı olabilmektedir. Isıl işlem görmüş odunun kimyasal ve fiziksel özellikleri kalıcı bir şekilde değişir. Odunun fiziksel, kimyasal, mekanik ve biyolojik özelliklerdeki değişim hemiselülozun termik degradasyonundan dolayı meydana geldiği bilinmektedir. İstenilen değişimler yaklaşık olarak 150 °C’ de elde edilmeye başlanır ve bu değişimler her kademedeki sıcaklığın artırılmasıyla devam eder. Sonuçta nemden dolayı oluşan şişme ve daralma düşer, biyolojik direnç artar, renk koyulaşır ve odundan birçok ekstraktif madde uzaklaşmış olur. Isıl işlemde sıcaklık en önemli etkidir. Ancak ağaç türü, ısıl işlem süresi, işlem atmosferi, basınç, rutubet miktarı ve sıcaklığın eşit dağılımı sonuca doğrudan etkisi bulunmaktadır (Viitanen et al., 1994). Odunun termal bozunması 100 °C sınırından itibaren başlamaktadır. 200 °C’ nin üzerinde yapısal hasar, odun bileşenlerinin tamamen dönüşmesi ve gaz fazındaki degradasyon ürünlerinin açığa çıkması gibi oluşumlar söz konusu olmaktadır. 270 °C’ nin üzerinde odunun piroliz ve yanma olayı başlamaktadır (Fengel and Wegener, 1989).

2.1. Ahşap malzemenin kimyasal özelliklerindeki değişimler

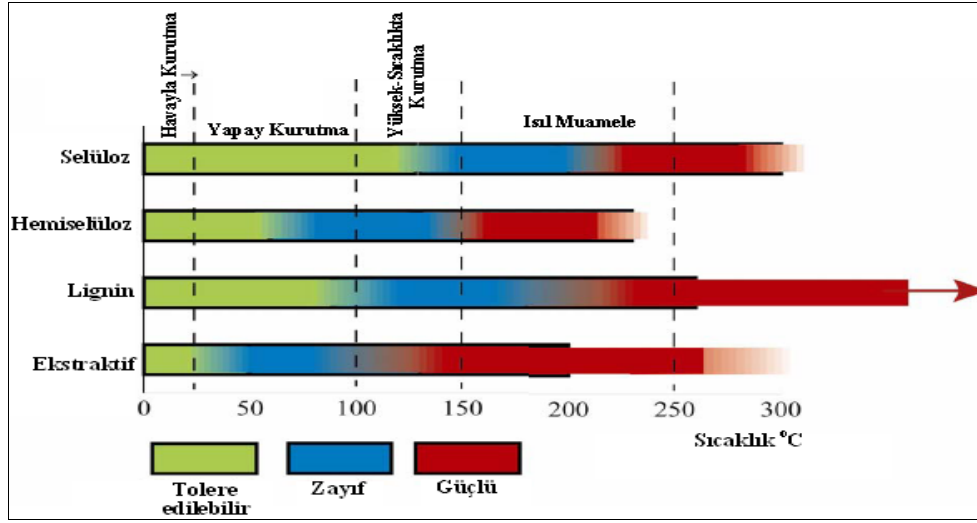
Yüksek sıcaklıklarda muamele sürecinde hemiselülozların, diğer makro moleküler bileşenlerden daha fazla degrade olduğu kabul edilir. Fakat selüloz ve lignin direncini belirlemek zordur. Genellikle, polisakaritlerin kaybı özellikle 180 °C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda başlamaktadır. Fakat bu durum muamele şartlarına bağlı olarak değişebilir. Farklı bileşiklerin degradasyonlarının net oranları kullanılan deney metodlarına bağlıdır. Bu alandaki çalışmaların çoğunda makro moleküler bileşenlerin nispi oranlarını belirlemek için standart gravimetrik analiz metodu kullanılmıştır. Termal analiz tekniğinin kullanımı sonucunda elde edilen veriler; deney parametrelerinin, özellikle ısıtma ve atmosfer kadar materyallerin hazırlanmasına da bağlı olduğunu göstermiştir (Poncsak et al., 2005).

Odun yüksek sıcaklıkta ısıtılırken 140 °C altındaki sıcaklıklarda su ve uçucu ekstraktiflerin kaybıyla yoğunlaşabilen parçacıkların oluşumu başlar. Bu sıcaklıkların üzerinde hücre duvarı polimerlerine bağlı olan daha gevşek yapılardan oluşan selülar parçalanma ürünlerinin oluşumu çok daha önemlidir. Bu durum özellikle hemiselülozun parçalanmasıyla meydana gelen asetik asit formasyonundan dolayı kaynaklanmaktadır. Bunun yanında odun ısıtmaya devam ederken yoğunlaşan gazların (özellikle CO₂) oluşumu kadar formik asit ve metanol oluşumu da bu şekilde etki yapabilmektedir. 140°C sıcaklıkların üzerinde “suyun yapı taşı” olarak adlandırılan dehidrasyon reaksiyonlarının oluşumu başlar. Hidroksil içeriğinde düşüş meydana gelir ve sıcaklığın artmasıyla başlayan bu durumun çok daha önemli olduğu düşünülmektedir. Sıcaklık artarken CO ve CO₂ ayrıca oluşan gazlar içerisinde belirlenmiştir (Bourgeois et al., 1991).

Isıl muamele su ya da buhar varlığında yapıldığı içi, bu durum odunun ısıtılması süresince organik asitlerin oluşumunu hızlanmasıyla sonuçlanır (ilk oluşan asetik asittir) ki bu durum hemiselülozların hidrolizini ve amorf selülozun daha küçük boyutlarda kataliz olmasına yol açar. Bu asitlerin oluşumu asit varlığında daha da artmaktadır (Islak Oksidasyon). Fakat muamele boyunca buhar olarak suyun verilmesi oksidatif oluşumunu engelleyebileceği ifade edilmektedir. Hidrotermal proses de, asetik asitten hidronium iyonu oluşumu daha önemli olmasına rağmen suyun otonizasyonu ile oluşan hidronium iyonlarının aktivasyonundan dolayı polisakaritler hidrolize uğrarlar (Garrote et al., 1999).

150 °C’ den 230 °C’ ye ısı değişimleri genellikle kullanılan sıcaklıklardır. Çünkü hidroliz düşük sıcaklıklarda daha yavaş gerçekleşir. Buna rağmen 210–220 °C sıcaklıklarda selülozun parçalanma reaksiyonları başlar. Selülozun parçalanması 270 °C’ de yoğun olarak gerçekleşmektedir (Garrote et al., 1999). Yapraklı ağaç hemiselüloz üniteleri (pentozanlar), iğne yapraklı ağaç hemiselüloz ünitelerine (heksozlar) göre daha kolay degrade olurlar. Bu yüzden yapraklı ağaçlar, iğne yapraklı ağaçlara göre daha hızlı parçalanırlar. Bunun nedeni de yapılan çalışmalara göre yapraklı ağaçlarda daha fazla sayıda asetil grubunun olmasından dolayı kaynaklandığı ifade edilmektedir (Feist and Sell, 1987; Hillis, 1975; Millet and Gerhards, 1972).

Ahşap materyalin ısıyla muamelesi süresince odun polimerleri (Selüloz, Hemiselüloz, Ligin) ve ekstraktif maddeler farklı sıcaklıklarda farklı maddelere dönüşerek parçalanmaktadır. Odun yapısı oluşturan ana bileşiklerin yüksek sıcaklıklardaki parçalanma dereceleri Şekil 1’ de göstermektedir.



Şekil 1. Nemli şartlar altında ısıl işlem muamelesi ve kurumadan dolayı odun bileşiklerindeki genel değişim (Johansson, 2005).

2.2. Ahşap malzemenin fiziksel özelliklerindeki değişimler

2.2.1. Kütle Kaybı

Odunun ısıtılması; muamele metodu, sıcaklık ve maruz zamanına bağlı olarak odunun hacminde ve kütlesinde düşüşe sebep olur. Isıl muamele ile meydana gelen ağırlık kayıpları, mevcut hidroksil gruplarının azalmasıyla görülen odun yapısındaki suyun kaybı, hücre çeperindeki maddesel kayıplar ve hemiselülozların parçalanmasıyla meydana geldiği düşünülmektedir (Viitanen et al., 1994; Fengel and Wegener, 1989). Düşük sıcaklıkta ısıl muamele, uçucu ve bağlı suyun kaybıyla düşük kütle kaybına sebebiyet verir. Makro moleküler bileşiklerin kaybı 100 °C sıcaklığın üzerinde gerçekleşir ve ilerleyen zaman ve sıcaklıklar kütle kaybını artırmaktadır. Hücre duvarındaki materyallerin kaybı, eğer proses optimum olmazsa fazla oranlarda daralma oluşumu gerçekleştirebileceğinden odunun boyutsal değişiminde daha fazla rol oynamaktadır (Millet and Gerhards, 1972).

Buharlı şartlar altında yapılan ısıl muamelesi kuru şartlara (hava kurusu) göre daha fazla kütle kaybı gerçekleştiği belirlenmiştir. Termal muameleden (ısıyla yapılan muamele) dolayı oluşan kütle kaybı, hidro ya da higrotermal (buharla yapılan muamele) prosese göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu kaybın ısıyla yapılan muamelede daha fazla olmasının nedeni, odunun temel polimerlerinin daha fazla degrade olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında hidrotermal muamele ısıtılmış buhar muamelesiyle karşılaştırıldığında ağırlık kaybı oranının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. YA genellikle, belirli şartlar altında ısıtıldığında İYA' dan daha yüksek kütle kaybı gösterirler.

Çam ve kayının kütle kaybının 200 °C de kayında meydana gelen kütle kaybının çamdan % 10 daha fazla olduğu belirlenmiştir. 200 °C sıcaklıkta kuru şartlar altında kesikli ve sürekli ısıtma yapılarak iki yöntem karşılaştırılmış ve sonuçların ısıtma zamanıyla yakından ilgili olduğu görülmüştür. Sıcak buhar altında yapılan ısıl muamele ile pamuk selülozunun, selüloz kristallliği incelenmiştir. 300 °C sıcaklıkta 1 saat maruz sonucunda kristallikte herhangi bir parçalanma görülememiştir. Fakat 320 °C sıcaklıklarda 20 dk ısıtmadan sonra kristallikte bozulmalar meydana gelmiştir. Kristalin boyu ve yoğunluğundaki düşüş seviyeleri farklılık göstermiştir. Bu durum kristallerin termal parçalanmalarının heterojen olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu değişimlerde yine selülozun kristalligindeki değişimlerle ilgilidir (Bhuiyan et al., 2001; Kim et al., 2001).

2.2.2. Higroskopik Değişim ve Boyutsal Stabilizasyon

Odunun higroskopik özelliği, termal modifikasyonun sonucu olarak düşer, bu düşüş zaman ve proses sıcaklığıyla ilgilidir. 300°C'de hava ortamında termal olarak modifiye edilen çamın %90 bağlı nemdeki, denge rutubeti 1

saatlik muamele edilmiş odunda, ısı işlem görmemiş oduna göre daha düşüktür. Isıtma Nitrojen altında yapıldığında, termal olarak muamele edilmiş odunun sorpsiyon kapasitesi 60 dk. ısıtma zamanından sonra düşmüş ve daha sonra değişmemiştir.

Hava varlığında ve yokluğunda termal muamele görmüş odunun sorpsiyon davranışı, muamele zamanı ve sıcaklığı artarken odun örneklerinin sorpsiyon kapasitesinin düştüğü belirlenmiştir. Fakat örnekler 200°C’de hava ortamında ısıtıldığı zaman kütle kaybı yaklaşık %20 olduğunda ilerleyen ısıtma periyotlarında (Kayın için 24 sa ve Ladin’in için 48 sa) tekrar artmaya başladığı belirlenmiştir (Rusche, 1973). Isıl işlemde dolayı nispi kütle kaybı ve sorpsiyon kapasitesindeki düşüş hava ortamındaki termal muamelede daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Bu kaybın daha fazla olması ısıyla muamele sonucunda selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi odunun temel elemanlarının daha fazla degrade olmalarından kaynaklanmaktadır. Sorpsiyon kapasitelerindeki kayıp ise osunda esas olarak çalışmasının ve rutubet almasının sebebi selüloz ve özellikle hemiselülozlarda bulunan serbest -OH gruplarıdır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda bu hidroksil grupları kopmakta ve odun tekrar eskisi kadar su alamamaktadır. Bu yüzden odunun sorpsiyon kapasitesi %50 yakın oranlarda düşüşler görülebilmektedir. Fakat bu kayıp bağıl nem oranları %0’ dan %100’ e artarken denge rutubetindeki artış oranları azaldığı ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. (Gündüz and Aydemir, 2008; Gündüz et al., 2007).

Keith and Chag (1978), farklı ağaç türlerinin odunları kullanılarak hava ortamında 220°C’ de 2 saat süreyle ısıtıldığı zaman denge rutubeti değerlerinin modifiye olmamış kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında %50 azaldığını belirlemiştir. Muamele zamanının etkisinin araştırıldığı bir çalışmada EMC değeri üzerinde farklı muamele zamanlarının etkisi, örnekler yüksek bağıl nem değerleri uygulanarak bulunmuş ve yüksek bağıl neme maruz kalan örneklerde sorpsiyon davranışı arasında hiçbir farklılık bulunamamıştır (Gunduz et al., 2008).

Desorpsiyon izoterm şekillerindeki değişim hayli azdır. Isıl işlemde dolayı higroskopitedeki özelliklerdeki değişimler desorpsiyon prosesiyle karşılaştırıldığında absorpsiyon boyunca daha net olduğu belirlenmiştir. Desorpsiyon izoterm şekli, modifiye olmamış odunun klasik sigmoidal şekliyle karşılaştırıldığında daha lineer durumda olduğu görülmüş ve sorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasındaki histerezlerde bir düşüş olduğu belirlenmiştir.

Repellin and Guyonnet (2005) genişlemedeki düşüş üzerine, hemiselülozdaki degradasyondan dolayı oluşan sorpsiyon kayıplarının katkısının olmadığını belirlemiştir. Termal muamele görmüş odunun ıslanabilirliği, modifiye olmuş odunun hidroksil içeriğindeki düşüşten dolayı azaldığı belirlenmiştir Bunun hemiselülozun uzaklaşması/degradasyonu sonucunda odunun hücre duvarında önceliği olan sorpsiyon alanlarının (OH grupları) sayılarındaki düşüşle ilgili olarak sorpsiyon kapasitelerinde azalma olduğu belirlenmiştir (Petrisans, 2003).

60 °C’ den 200 °C’ ye değişen sıcaklıklarda örneklerin 1 saat muamelesi, muamele sıcaklığı artarken (modifiye olmamış odun için 65 °C’ den 145 °C ve 200 °C ’ye ısıtma için) kontak açısının önemli derecede arttığı bulunmuştur. Düşük sıcaklıklardaki ıslanabilirlik değişimleri yüzeye lipofilik ekstraktiflerin taşınmasında katkısı bulunur. Buna karşın daha yüksek sıcaklıklar da makro moleküller hücre duvarının yapısının bozulmasıyla sonuçlanır. Buralardaki -OH içeriğinde düşüş meydana gelmektedir (Petrisans, 2003).

2.2.3. Yapışma Direnci

Odunun kimyasal bileşimindeki değişimler, özellikle (-OH içeriğinde) materyalin ıslanabilirliğini ve yüzey enerjisini düşürmüştür. Bu yüzden; polar yapıştırıcılar ya da suda çözünmeyen yapıştırıcılar kullanıldığında zayıf bir birleşme olması doğaldır. Üstelik odun matriksinin lifleri arasında yapışma hattı güçlendirilse dahi, yapışmanın başarısız olması muhtemeldir.

Chang and Keith (1978), Üre formaldehit (ÜF) reçinesiyle Kavak, Kayın, Akçaağaç ve Karaağaç odunlarını ısıyla muamele edilmiştir. Kavak odununun diğer örneklere göre daha iyi bir direnç göstermesine rağmen muamele sıcaklığı ve zamanı artarken yapışma direncinde bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Benzer sonuçlar polivinil asetat (PVAc) tutkallı yapııştırılan Karaağaç odun örnekleri içinde belirlenmiştir. Fenol resorsinol formaldehit (PRF) ve PVAc yapıştırıcıları kullanılarak elde edilen glulam (çam ve ladin) 5 saat 220°C’ de muamele görmüş ve örnekler üzerinde çekme testi uygulanmıştır. PVAc ile bağlanan örneklerin yapışma

performansı ciddi oranlarda düştüğü gözlenmiştir. Fakat lif destekli polimerlerle (PRF) ile bağlı örnekler iyi bir performans gösterdiği belirlenmiştir (Bengtsson et al., 2003).

2.2.4. Odun Rengindeki Değişim

Odunda oluşan renk değişimi muamele metoduna bağlıdır. Hava ortamında gerçekleşen kararma nitrojen ortamında yapılarına göre daha fazla gerçekleşir. Inoue et al. (1993), Sugi (*Stryptmeria japonica* D. Don) odununu örneklerini 180, 200, 220 °C sıcaklıklarda 2, 4, 6, 8 dk. buharla ve 4, 8, 12, 16 ve 20 dk. ısıyla muamele ederek bu sürede renk değişimlerini incelenmiştir. “L – a – b” tekniğine göre yapılan renk testleri sonucunda 180°C’de buharla yapılan örneklerde düşük seviyelerde sararma gözlenmiştir. 200 ve 220°C ısı muamelesiyle odun yapısında koyulaşma gözlenmiştir. Sonuçta çeşitli zaman periyotlarında ve özellikle yüksek sıcaklıklardaki tüm örneklerde koyu bir renk değişimi belirlenmiştir.

Sehlstedt-Person (2003), 65–95 °C’ de sarıçam ve ladinin diri odununun termal muamelesinde renk değişimleri gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu değişikliklerin ana sebebinin ekstraktiflerin olduğunu görülmüştür. Sonuç olarak renk değişimlerinin orijinlerinde lignin, hemiselülozun degradasyonu ve ekstraktiflerden kaynaklandığı görülmüştür.

Daha yüksek sıcaklıkta daha koyu bir renk elde edilebilmekte ve İYA ağaçlarda renk sürekliliği, kullanılan odunun yoğunluğuna ve ilkbahar ya da yaz odunu olmasına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Kullanım esnasında renk performansını belirlemek için bazı çalışmalar yapılmıştır (Bourgois et al., 1991; Bekhta and Niemi, 2003). Termal olarak modifiye olmuş odunun renk stabilitesi hızlandırılmış dış ortam direnci süresince kontrol örneklerinden daha iyi olduğu belirlenmiştir. Fakat renk, ısıyla muamele edilmiş odun da bir dış koruyucuyla muamele edilmezse kaybolduğu gözlenmiştir (Syrjanen and Kangas, 2000; Ayadi et al., 2003).

Feist and Sell (1987) yarı-geçirgen ve film oluşturan yüzey koruyucular ile ısıl işlem görmüş Ladin örneklerinde kötü bir dış ortam performans göstermiştir. Buna karşın ısıl işlem görmüş kayın üzerinde sınırlı oranlarda bir dış ortam performansı artışı sağlamıştır. Odunun renk değişimi güneş ışığına maruz ve yumuşak bir ısıl işleme (90 °C’ den daha yüksek değil) maruz bırakılmış ve renk değişimi yansıtılan güneş ışığının dalga boyuna bağlı olarak değişmiştir. Yansıtılan güneş ışığı altında odunun, yüksek rutubetli şartlar altında muamelesi renk değişimini ciddi olarak yükselttiği gözlenmiştir. Bu durum uzun periyotlarda dış ortama maruz bırakılan gri odun yüzeylerinden elde edilmiştir. Renk ışığın belli dalga uzunluklarında belirli moleküllerin yada molekül parçalarının absorpsiyonuyla oluşan kimyasal olaya bağlı olduğu görülmüştür (Mitsui et al., 2006).

Bu gruplar “kromoforlar” olarak adlandırılırlar Görülebilen ışıkla tanımlanan proton enerjileri belirlenirken konjuge çift bağlar, gevşek bağ elektronları gibi bölgesel olmayan elektronların varlığı belirlenebilir. Kromoforlar, elektromanyetik yayılmayla etkinliği artan kromoforlar, hidroksiller ve metoksilleri içerirler. Diğer tip kromoforlar ise metal iyonlarına bağlanan kompleksler ve güçlü bir şekilde ışığı absorplayan komplekslerden olan fenolik bileşiklerdir. Örneklerinden biri de tanen ve siyah renk oluşumuna sebep olan meşedeki demir iyon kompleksleridir (Falkehag et al., 1966; Hon and Minemura, 1991). Odunun doğal sarı rengi, lignin ve ekstraktiflerdeki kromoforlar ayrıca ekstraktiflerdeki organometalik-komplekslerin bazıları tarafından belirlenmiştir. Muamele edilmemiş odundaki lignin yapısında, sarı renge sebebiyet veren kuinoidler ve stilbenleri içeren yapıların olduğu belirlenmiştir. Kahverengi, mor, siyah, kırmızı, portakal rengi çoğu odunun öz odununda bulunur ve tanen, lignin, flavonoidler, kuinoidler... vb. gibi fenolik bileşiklerin değişimine sebebiyet verebilmektedirler (Charrier et al., 1995; Kawamura et al., 1996; Takahashi, 1996; Johansson et al., 2000; Falkehag et al., 1966; Hon and Minemura, 1991).

Odunun ısıtılması ve kurutulması boyunca daha yoğun kızıl kahverengi renk normal olarak oluşur. Fakat bunun sebebi tam olarak anlaşılamamıştır. Radiata çamının diri odununun ısıtılması deneyleri monosakkaritlerin ısıtılmasıyla belirlendi. Hem lignin hemde karbonhidrat hidrolizi kahverengileşmeyle sonuçlanmıştır.

2.2.5 Koku Oluşumu

Degradasyon ürünlerinin çoğu, ısıl işlem muamelesi süresince oluşur ve bunların bazıları hoş kokulu olmayabilir. Furfural gibi çoğu organik asitler ve aldehitlerin güçlü kokuya sahip olduğu bilinmektedir ve

degradasyon ürünleriyle oluşabilir. Isıl işlem görmüş odunun hoş olmayan kokusu muameleden 2–3 hafta sonra kaybolur (McDonald et al., 2002).

2.2.6 Çatlak Oluşumu

Ahşap malzeme yüksek sıcaklıkla maruzu boyunca hemiselülozlarda başlayan bozulma, asidik asit ve formik asit oluşumuna sebep olur. Bu meydana gelen asitler odunda selüloz ve lignine zarar vermeye başlar ve odunda moleküler seviyedeki bağlar parçalanır ve hücre çökmeleri ve kollaps meydana gelir. Bu şekilde odun da uzun ve geniş çatlaklar meydana gelmektedir. Termal muamele süresince odunda hem yüzeyde hem de uçlarda çatlak problemleri meydana gelebilmektedir fakat modifiye olmuş odun, muamele görmemiş odunla karşılaştırıldığında hücre boyutlarında hiçbir net değişim gözlenmemiştir (Viitanen et al., 1994; Viitaniemi and Lamsa, 1996; Hietala et al., 2002).

110–180°C sıcaklıklarda ısıl işleme maruz bırakılan kayın ve çam diri odununda meydana gelen kurutma deformasyonu incelenmiştir. Çam diri odununda boyuna yönde yüzey çatlaklarıyla, kollaps ve çarpılmalar olmaksızın kurutulmuştur. Buna karşın birçok durumda iç çatlaklar meydana gelmiştir. Kayın odununda, yüksek sıcaklıkta uygulanan ısı muamelesinden sonra boyuna yüzey üzerinde herhangi bir yüzey çatlağı görülmemiştir. Fakat; iç çatlak oluşumları çam diri odununkinden çok daha belirgin olmuştur (Gunduz et al., 2007 ve 2008; Aydemir, 2007).

2.3. Ahşap Malzemenin Mekanik Özelliklerindeki Değişimler

Isıl muamele süresince gerek odun içerisinde gerekse yüzeylerde meydana gelen çatlaklar ve yarılmalar ahşap materyalin direncinde ciddi sorunlara yol açmakta ve bu durumda mekaniksel özellikleri olumsuz etkilemektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda oluştuğu bilinen formik ve asetik asit formasyonu öncelikle hemiselülozdan başlayarak birçok odun bileşenini tahrip eder ve bunun sonucunda kütle kayıpları meydana gelir. Kütle kayıpları sonucunda özgül kütle düşüşü ve özgül kütleyle bağlı olan mekaniksel özellikleri de olumsuz yönde etkilemektedir.

2.3.1. Direnç ve Yüzey Kabalığı

Odunun direnci sıcaklıkla birinci dereceden ilgilidir. Dirençteki lineer düşüşler – 200 °C’ den 160 °C’ ye doğru değişen sıcaklıklarda daha net göze çarpmaktadır. Isının odun üzerine etkileri, artan sıcaklıkla oluşan ani etkiler ve odun polimerlerinin termal parçalanmasına neden olan kalıcı etkiler olarak iki sınıfta toplanabilir. Isıyla oluşan ani etkiler düzeltilmesinin rağmen bazı kalıcı etkiler düzeltilmemektedir. Böylece, ani ve kalıcı etkilerin birleşimi daha fazla zarar meydana getirmektedir. Rutubetsiz bir ortamda ısıtılan odunda ilk olarak dehidrasyon meydana gelir ve odun yapısından su kaybetmeye başlar. Sıcaklık 55–65 °C’de artan periyotlarda hemiselülozun depolimerizasyonu yavaşça baş gösterdiği belirlenmiştir (LeVan et al., 1996).

Muamele sıcaklığı ve süresi artırıldıkça pirolizin 250 °C’ de daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Hücre duvarı polimerlerinin buharlaşması, havasız ortamdaki kömürleşme oluşumu ve hava varlığında gerçekleşen tutuşmayla birlikte odun direnci düşmektedir. 102 °C’ de 335 gün fırında ısıtılan Douglas Gökmar odunlarında, MOE %17, MOR %45 ve liflerde oluşan stresin sınırları %33 oranlarında düşmekte olduğu bulunmuştur (Millet and Gerhards, 1972). Aynı çalışmada, 160 °C’ de 7 gün içinde aynı etkilerin elde edilebildiği gözlenmiştir. Ayrıca, havasız ortamda 10 dk. 210 °C’ de ısıtılan Douglas Gökmar odunların, MOR %2, sertliği %5 ve yüzey kabalığı %5 oranlarında düştüğü belirlenmiştir. Sıcaklık daha da artırıldığında 280 °C’ de aynı şartlar altında MOR %17, sertlik %21 ve yüzey kabalığı %40 oranlarında düştüğü bulunmuştur. Bu çalışmada; ısı, hava ve zamanın birleşik etkileri Douglas Gökmar’ ın direncini ve yüzey kabalığını düşürdüğü belirlenmiştir. Bu nedenle, ısıyla odunun muamelesi farklı odun çeşitlerine göre direnç ve yüzey kabalığı üzerinde önemli etkilerinin bulunduğu söylenebilir.

2.3.2. Eğilme Direnci ve Elastikiyet Modülü

Eğilme direncinde genelde düşüş (yaklaşık %35-50 arası kayıplar) 200 °C’ den sonra başlamaktadır. Hatta 100 °C ve üstündeki bazı sıcaklıklarda %10’ a varan artışlar olabilmektedir. Bu nedenle ısıyla muamele edilmiş

odunun elastikiyet modülünün değişmesi üzerinde sıcaklığın her zaman önemli olmadığı söylenebilir. Odunda budak bulunması halinde, ısıyla muamele edilmiş odunun elastikiyet modülü ve eğilme direnç değerlerini; muamele edilmemiş olana göre çok daha düşük olmaktadır. Eğilme Direnci, ısıyla muamele edilmiş odunda %40'dan daha fazla düşüş gösterdiği görülmüştür. Bu kusurlu olan bölgelerde daha da fazla olmaktadır.

Birçok çalışmada, odun termal olarak kısa zaman periyotlarında ve düşük sıcaklıklarda muamele edilmiş ve elastikiyet modülünde küçük bir artış (%2-5 arası) olduğu belirlenmiştir. Buna karşın sıcaklık ve muamele süresinin artmasıyla elastikiyet modülünde %20-30 arasında düşüş olduğu gözlenmiştir.

Yapılan bir çalışmaya göre Kayın ve çamın odunları, farklı sıcaklık ve zaman periyotlarında ısıyla muamele edildiğinde direnç ve maksimum yükteki düşüş üzerinde, kütle kaybının birinci dereceden etkisi olmasına rağmen, elastikiyet modülündeki kayıp, kütle kaybı %8' i geçtiği zaman önemli bir durum aldığı belirlenmektedir (Green, 1999; Yıldız et al., 2006).

Viitaniemi (1997) tarafından, çam odunu kısa periyotlarda 180–250 °C sıcaklık altında su buharı kullanılarak ısı ile muamele edilmiş ve sonuçta çam odununun eğilme direncinin kontrol örneklerine nazaran %14 oranında azaldığını bulmuştur. Kayın ve çam diri odunları 100, 130, 150, 180 ve 200 °C sıcaklıklarda 6, 24 ve 48 saat süreyle ısı muameleye maruz bırakılmış ve 150 °C üzerindeki sıcaklıklarda eğilme direnci ve elastikiyet modülünde ciddi bir düşüş gözlenmiştir.

Yine yapılan bir çalışmada 200 °C sıcaklık da ısıtılan Ladin odunun %50 oranında eğilme direncinde kayıp olduğu belirlenmiş ve bu durumda elastikiyet modülü üzerinde çok az bir düşüşe sebebiyet vermiştir (Bekhta and Niemi, 2003).

Bengtsson et al. (2003), 220°C'de higrotermal olarak muamele edilen ladin ve çam örneklerini (45x145 mm ve 4,5m) üzerine çalışmış ve eğilme direncinde %50'lik bir düşüş belirlemiştir. Buna paralel olarak elastikiyet modülünde kayıplar gözlenmiş ve muamele edilmiş odunların, normal oduna göre daha fazla gevrek olduğu belirlenmiştir.

2.3.3. Şok Direnci ve Kopma Modülü

Yüksek sıcaklıklar kullanılarak yapılan çalışmalarda Ladin, Çam ve Huş kullanılmış ve kopma direncinin %30–40 oranda düştüğünü ve bu düşüşün yüksek sıcaklıkta daha fazla olduğu belirlenmiştir. Kopma direncinin aksine, kısa periyotlarda ısıyla muamele edilmiş odunun Kopma modülünde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. (Dinwoodie, 2000). Yapılan çalışmalarda buhar ortamında veya nemli ortamlarda yapılan muamelelerde şok direncinin, hava ortamında yapılan muameleler gibi lineer bir düşüş göstermeyip, parabolik bir düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca ısı muamelesi en fazla etkilenen özelliğin şok direnci olduğu da bulunmuştur (Kim et al., 1998).

Kaygın et al. (2009) yaptığı çalışmada Paulownia elongata odunu kullanmış ve ısı işlem süresince meydana gelen kütle kaybının şok direncini ne kadar etkilediği araştırılmıştır. Bu çalışmaya göre 200 °C sıcaklık ve 7 saat muamele sonunda şok direnci maksimum oranda kayıp vermiş ve %88 oranında düştüğü belirlenmiştir (%9,78 kütle kaybı gerçekleştiğinde). Yine aynı çalışmada şok direncindeki en az kayıp %4,71' lik kütle kaybı meydana geldiğinde %11,06' lık bir kayıp şok direncinde meydana gelmektedir. Şok direncindeki kayıplar, muamele periyodunun bir sonucu olarak termal degradasyonu ve kütle kaybı oranıyla açıklanabilir. Bu odun polimerlerinin depolimerizasyonu derecelerinden dolayıdır (Kotilainen, 2000). Direnç kaybının temel nedeninin lignin ve selüloz kadar ısıya dirençli olmayan hemiselülozun degradasyonundan kaynaklanmaktadır. Hemiselülozdaki bu değişimler yüksek sıcaklıkta ısıtılan odunun direnç özelliklerinde anahtar bir rol oynarlar (Hillis, 1984).

2.4. Ahşap Malzemenin Biyolojik Özelliklerindeki Değişimler

Isıyla muamele edilmiş odunun biyolojik direncini ölçmek için 3 tip test yapılmakta ve bu testler EN 113 standartlarına göre gerçekleştirilmektedir. Deneyler küçük örneklerde (1,5x2,5x5 cm) kısa sürelerde yapılmaktadır. 8, 16, 24 ve 32 haftalar arası en çok zarar yapan *Coniophara puteana* ve *Poria placenta* mantarları kullanılarak, deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonrası elde edilen veriler ısıyla

muamele edilmiş odun örneklerde bu mantarların arızı daha az olduğu belirlenmiştir (Welzbacher and Rapp, 2002; Rapp and Sailer, 2000).

Fengel and Wegener (1989) tarafından yapılan çalışmalarda ısıyla muameleyle tahrip edici mikroorganizmalara karşı odunun biyolojik olarak dayanımının arttığı gözlenmiştir. Bunun üç temeli bulunmaktadır. Kavak, ladin ve göknar odunun yapısında doğal olarak bulunan suyun buharlaşması, mevcut hidroksil gruplarının azalması ve bu grupların çürüklüğe daha dirençli olan gruplarla yer değiştirmesinden dolayı olduğu belirlenmiştir. Kavak, ladin ve göknar örnekleri 200–260 °C’ de termal olarak muamele edilmiş ve sonuçta mikrobiyolojik saldırılara karşı örneklerin dirençlerinin arttığı belirlenmiştir. Troya and Navarrete (1994), kavak odunu 220, 230, 240, 250 ve 260 °C sıcaklıklarda 5, 10, 15, 20 saat termal muamele sonucunda kavak odununun dayanıklılığı ciddi oranlarda arttığı belirlenmiştir.

3. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüzyıllardır odunun yüzeyinin yakılmasının, odunun dış ortamda kullanımında daha fazla direnç sağladığı bilinmektedir. Vikingler çit gibi dış ortamda kullanılan ahşap materyalleri bu metot yardımıyla korumaya çalışmışlardır. Bu konuda bilimsel çalışmalar Finlandiya Teknik Araştırma Merkezi (VTT) tarafından yapılmıştır. Isıyla muamele süresince, odun materyal odun su buharının korunması altında ısıtılmaktadır. Su buharı odunun korunması yanında odundaki kimyasal değişim üzerinde de önemli etkisi vardır. Bu muamele sonucunda çevreye dost olan ısıyla muamele edilmiş odun üretilmiş olur.

Isıyla muamele edilmiş odun malzemenin elde edilmesinde, dünya genelinde en fazla kullanılan hammaddeler; çam, ladin, huş, kavak odun türleri gelmektedir. Dünya genelinde ısıyla muamele edilmiş ahşap üreten fabrikaların talep ettiği hammadde hacmi 2003 yılında 25797 m³, 2004 yılında 34968 m³ iken 2005 yılında artarak 41607 m³ olmuştur. Dünya genelinde ısıyla muamele edilmiş ahşap malzemeyi başta Finlandiya olmak üzere birçok Avrupa ülkesi kullanmaktadır. Isıl işlem görmüş oduna ait olan yıllık satış oranı 2003 yılında 19000 m³ iken 2005 yılında bu değer artarak 50000 m³ ulaşmıştır. 2008 yılında ise bu değer çok daha yüksek olacağı tahmin edilmektedir.

Yıllık satış oranlarına bakıldığında özellikle gelişmiş ülkelerde ısıl muamele görmüş ahşap materyalin ciddi seviyelerde kullanıldığı görülmektedir. Bu yüzden, ülkemizde de ısıl işlemin alternatif bir odun koruma ve bir odun modifikasyon yöntemi olarak ele alınması gerekmektedir. Dış ortama yâda çürümeye karşı daha iyi bir koruma arzu edildiğinde ısıl işlem sıcaklığı 200 °C üzerinde, iç mekânlarda kullanımlar için ise 200 °C altındaki sıcaklıklarda uygulanmaktadır. Genellikle İYA türleri YA göre daha güç muamele edilmektedir. Kullanım yeri olarak rutubetten korunması gereken bahçe mobilyasında, pencere kapı duvar yapımında, çit kazıklarında, zemin ve duvar kaplamalarında, dış yüzey kaplamalarında, bazı binaların yapında (fakat dekorasyon amaçlı) ve özellikle yüksek bağıl nemin bulunduğu saunalarda kullanılabilir.

Sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda muamele edilmiş odun, muamele görmemiş odunun sahip olduğu birçok dezavantajı iyileştirilmiştir. Bu sayede su be sıcak buharla 1. dereceden temas halinde olan yerlerde kullanılabilir. Fakat bu muamele süresince direnç kayıpları meydana geldiği için yük kaldıracak yerlerde kullanılması tavsiye edilmemektedir.

KAYNAKLAR

- Ayadi, N., Lejeune, F., Charrier, F., Charrier, B. and Merlin, A. 2003. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering, Germany. Holz als Roh-und Werkstoff 61(3), 221–226.
- Aydemir, D. Uludağ Göknarı (*Abies bornmülleriana* Mattf.) ve Yaygın Gürge (*Carpinus betulus* L.) Odunlarının Bazı Fiziksel, Mekanik ve Teknolojik Özellikleri Üzerine Isıl İşlemin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi: Zonguldak, Türkiye, 2007.
- Bekhta, P. and Niemz, P. 2003. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood, Germany. Holzforschung 57(5), 539–546.
- Bengtsson, C., Jermer, J., Clang, A. and Ek-Olausson, B. 2003. Investigation of some technical properties of heat-treated wood, International Research Group on Wood Preservation, Brisbane, Australia. 18 – 23 May, Doc. No. IRG/WP 03-40266.

- Bhuiyan, M. T. R., Hirai, N. and Sobue, N. 2001. Effect of intermittent heat treatment on crystallinity in wood cellulose, Japan. *Journal of Wood Science* 47(5), 336–341.
- Bourgois, J., Janin, G. and Guyonnet, R. 1991. Measuring colour: a method of studying and optimising the chemical transformations of thermally-treated wood, Germany. *Holzforschung* 45(5):377–382.
- Chang, C. I. and Keith, C. T. 1978. Properties of heat-darkened wood. II – Mechanical properties and gluability, Ottawa, Canada: Eastern Forest Products Laboratory, Fisheries and Environment, p. 1–19.
- Charrier, B., Haluk, J. P. and Metche, M. 1995. Characterization of European Oakwood constituents acting in the brown discolouration during kiln drying, Germany. *Holzforschung* 49, 168-172.
- Dinwoodie, J. M. 2000. *Timber: its Nature and Behaviour*, 2nd edn. E. and F.N. Spon, (Ed.), The Chemistry of Solid-Wood, USA. ACS Sym Series #208, p. 211–255.
- Falkehag, S. I., Marton, J. and Adler, E. 1966. Chromophores in Kraft lignin, in: *Lignin structure and reactions*, USA. *Journal of American Chem.* p. 75-89.
- Feist, W. C. and Sell, J. 1987. Weathering behaviour of dimensionally stabilized wood by heating under pressure of nitrogen gas, USA. *Wood and Fiber Science* 19(2), 183–195.
- Fengel, D. and Wegener, G. 1989. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter De, Germany.
- Garrote, G., Domínguez, H. and Parajó, J. C. 1999. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials, Germany. *Holz als Roh – und Werkstoff* 57 (3), 191–202.
- Green, D. W. 1999. Adjusting Modulus of Elasticity of Lumber for Changes in Temperature, USA. *Forest Products Journal* 49 (10), 82–94.
- Gunduz, G., Niemz, P., and Aydemir, D. 2008. Changes in specific gravity and equilibrium moisture content in heat-treated fir (*Abies nordmanniana* subsp. *bornmulleriana* Mattf.) wood, Thailand. *Drying Technology* 26 (9), 1135 – 1139.
- Gunduz, G., Korkut, S., and Sevim Korkut, D. 2007. The effects of heat treatment on physical and technological properties and surface roughness of Camiyani Black Pine (*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* var. *pallasiana*) wood, USA. *Bioresource Technology* 99, 2275–2280.
- Gunduz, G., Niemz, P. and Aydemir, D. 2007. Specific Gravity and Equilibrium of Moisture Content Changes in Heat Treated Fir (*Abies nordmanniana* subsp. *bornmulleriana* Mattf.) Wood. 10th International IUFRO Division 5: Wood Drying Conference, August 26 – 30, Orono, Maine, USA.
- Gunduz, G. and Aydemir, D., 2008. The Effect of heat Treatment on Water Absorpsiyon and Dimensional Stability of Anatolian Chestnut (*Castanea sativa* Mill.) Wood. The International Research Group on Wood Modification, IRG/WP 08 – 40407, 25 – 29 May, Istanbul, Turkey.
- Hietala, S., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä, S. and Viitaniemi, P. 2002. Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements, Germany. *Holzforschung* 56(5), 522–528.
- Hillis, W. E. 1975. The Role of Wood Characteristics in High Temperature Drying, Japan. *J. of Wood Sci.* 7(2), 60-67.
- Hillis, W. E., 1984: High temperature and chemical effects on wood stability. *Wood Science and Technology* 18: 281–293.
- Hon, D. N. S. and Minemura, N. 1991 Color and Discoloration. In: *Wood and Cellulosic Chemistry*, Eds. Hon, D. N.-S. and Shiraishi, N., Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- Inoue, M., Norimoto, M., Tanahashi, M. and Rowell, R. M. 1993. Steam or Heat Fixation of Compressed Wood, USA. *Wood and Fiber Science* 25(3), 224-235.
- Johansson, C. I., Saddler, J. N. and Beatson, R. 2000. Characterization of the polyphenolics related to the colour of Western red cedar (*Thuja plicata* Donn) heartwood, Germany. *Holzforschung* 54, 246-254.
- Johansson, D. 2005. Drying and Heat Treatment of Wood: Influences on Internal Checking, Proceedings 3rd Nordic Drying Conference, Karlstad, Sweden.
- Kaygin, B., Gündüz, G. and Aydemir, D. 2009. The Effect of mass loss on mechanical properties of heat treatment Paulownia wood. *Wood Research*, 54:2, in press.
- Kawamura, F., Ohashi, H., Kawai, S., Teratani, F. and Kai, Y. 1996. Photo discoloration of Western hemlock (*Tsuga heterophylla*) sapwood. II. Structures of constituents causing photo discoloration. *Mokuzai Gakkaishi* 42, 301-307.
- Keith, C. T. and Chang, C. I. 1978. Properties of heat-darkened wood. I. Hygroscopic properties, Report, Eastern Forest Products Laboratory, No. OPX213E, Canada, USA.
- Kim, D. Y., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S. and Okano, T. 2001. Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood, Germany. *Holzforschung* 55(5), 521–524.

- Kim, G. H., Yun, K. E. and Kim, J. J. 1998. Effect of heat treatment on the decay resistance and bending properties of radiata pine sapwood, Germany. *Material und Organims*, 32(2), 101–108.
- LeVan, S. M. and Evans, J. W. 1996. Mechanical properties of fire-retardant treated plywood after cyclic temperature exposure, USA. *Forest Products Journal*, 46(5), 64–71.
- Mayes, D. and Oksanen, O. 2002. *ThermoWood Handbook*, Finnforest Press, Finland.
- McDonald, A. G., Dare, P. H., Gifford, J. S., Steward, D. and Riley, S. 2002. Assessments of air emissions from industrial kiln drying of *Pinus radiata* wood, Germany. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 60, 181-190.
- Millett, M. A. and Gerhards, G. C. 1972. Accelerated aging: residual weight and flexural properties of wood heated in air at 115 °C to 175 °C, Japan. *Journal of Wood Science* 4(4). 193–201.
- Mitsui, K. 2006. Changes in color of spruce by repetitive treatment of light-irradiation and heat treatment, Japan. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64, 243–244.
- Pétrissans, M., Gérardin, P., El-Bakali, I. and Seraj, M. 2003 Wettability of heat-treated wood, Germany. *Holzforschung*, 57(3), 301–307.
- Poncsak, S.; Kocaefe, D.; Bouazara, M.; Pichette, M. 2005. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*), *Wood Science and Technology* 66 (1): 39-49.
- Rapp, A. O. and Sailer, M. 2000 Heat Treatment in Germany, Proceedings of Seminar “Production and Development of Heat Treated Wood in Europe”, Helsinki, Finland.
- Repellin, V. and Guyonnet, R. 2005. Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetric in relation to chemical composition, Germany. *Holzforschung*, 59(1), 28–34.
- Rusche, H. 1973. Thermal degradation of Wood at Temperatures up to 200°C–Part–I: Strength Properties of Dried Wood after Heat Treatment, Germany. *Holz Roh-u Werkstoff* 31, 273–281.
- Sehlstedt-Persson, M. 2003. Colour responses to heat-treatment of extractives and sap from pine and spruce, Proceedings 8th International IUFRO Wood Drying Conference, August 25 – 29, Brasov, Romania.
- Syrjänen, T. and Kangas, E. 2000. Heat treated timber in Finland, International Research Group on Wood Preservation, 14 – 19 May, Doc. No. IRG/WP 00–40158, Hawaii, USA.
- Takahashi, M. 1996. Biological properties of chemically modified wood. In: *Chemical temperatures*, USA, *Wood Science and Technology*, 5(1), 27–39.
- Troya, M. T. and Navarette, A. 1994. Study of the degradation of retified wood through ultrasonic and gravimetric techniques, International Research Group on Wood Preservation, Doc., 03 – 06 May, No. IRG/WP 94–40030, Nusa Dua, Bali, Indonesia.
- Viitanen, H., Jämsä, S., Paaajanen, L., Nurmi, A. and Viitaniemi, P. 1994. The effect of heat treatment on the properties of spruce, A preliminary report, International Research Group on Wood Preservation, 03 – 06 May, Doc. No. IRG/WP 94-40032, Nusa Dua, Bali, Indonesia.
- Viitaniemi, P. 1997 Decay-resistant Wood Created in a Heating Process, USA. *Industrial Horizons* 23, 77-85.
- Viitaniemi, P. and Lamsa, S. 1996. Modification of wood with heat treatment. Rep. No. 814, VTT Building Technology, Espoo, Finland.
- Viitaniemi, P., Jamsa, S., Ek, P. and Viitanen, H. 2001. Method for increasing the resistance of cellulosic products against mould and decay. Patent: EP695408B1. VTT Technical Research Centre of Finland.
- Welzbacher, C. R. and Rapp, A. O. 2002. Comparison of thermally treated wood originating from four industrial scale processes – durability, International Research Group on Wood Preservation, 12 – 17 May, Doc. No. IRG/WP 02–40229, Cardiff, Wales, UK.
- Yıldız, S., Gezer, E. G. and Yıldız, Ü. C. 2006. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat, USA. *Building and Environment* 41(12), 1762–1766