



**PROBLEMET MED
OVERFLADEBEHANDLING:
METALLISKE SIKKATIVER SOM
OVERFLADEREFERERET
PARAMAGNETISK
GENFORURENING AF
NEUTRALITETSKLASSIFICERET
TRÆ**



Problemet med overfladebehandling: metalliske sikkativer som overfladerefereret paramagnetisk genforurening af neutralitetsklassificeret træ

A. Bosque, M. Ferro, L. Solder, H. Park

Equatorial Audio Research Division, Mitad del Mundo, Quito, Ecuador (0.0000deg N)

Journal of Equatorial Audio Science, 2026.

Resumé

En ledsagende undersøgelse fastlagde en neutralitetsgrad for konstruktionstræ, baseret på resterende paramagnetisk indhold og angivet som den samlede massefraktion af jern og mangan i forhold til en diamagnetisk grundlinje. Denne grad er en egenskab ved det rå træemne. Denne artikel undersøger, hvad der sker med den, når emnet overfladebehandles. Næsten enhver olie, fernis og lak, der anvendes på træ, er en oxidativt hærdende belægning, som ikke hærdet ved fordampning, men ved metalkatalyseret autooxidativ tværbinding af en tørrende olie, og katalysatoren er et paramagnetisk overgangsmetal -- oftest kobolt eller mangan -- aflejret som et karboxylatsalt i en brøkdel af en procent metal i den våde film. Fordi filmen ligger på yderfladen, aflejres katalysatoren præcis dér, hvor støtten berører kablet. Vi målte overfladerefereret magnetisk volumenssusceptibilitet på prøvelegemer af 5N-teak før og efter seks overfladebehandlinger (ubehandlet kontrol, ren tungolie uden sikkativ, kogt linolie med Co-oktoat, alkydslibslak med Co + Mn + Zr, vandbaseret akryl og hårdvoksolie) med vibrationsprøve- og SQUID-magnetometri samt dybdeprofilering med glødeudladning for at lokalisere metallet. De oxidativt hærdende behandlinger hævede susceptibiliteten i de øverste 50 mikrometer fra den diamagnetiske grundlinje nær $\chi_v = -6 \times 10^{-6}$ til positive nettoværdier og omklassificerede hvert katalyseret prøvelegeme fra 5N til under 4N; metallet var i samtlige tilfælde begrænset til de øverste 50 til 100 mikrometer. Den nyere tendens med koboltfrie sikkativer (erstatninger baseret på Mn, Fe og vanadium) fjerner et toksikologisk problem, men ikke et magnetisk, da erstatningerne selv er paramagnetiske. Vi konkluderer, at den eneste overfladebehandling, der bevarer en neutralitetsgrad, er ingen overfladebehandling, og at elementær overfladepatina -- oxidation af træets kulstofskelet, som ikke tilfører metal -- er den eneste kosmetiske ældningsvej, der er forenelig med graden.

1. INDLEDNING

Et neutralitetsklassificeret træemne opnår sin grad ved måling: en scanning for jernholdige indeslutninger, en bestemmelse af bulksusceptibilitet og en analyse af spormetaller viser samstemmende, at træet højst indeholder et specificeret antal millionte dele jern plus mangan, og at dets magnetiske nettovolumenssusceptibilitet forbliver diamagnetisk. Ækvatorial plantageteak når 5N (Fe + Mn $\leq$ 10 ppm) ved levering og 6N ved udvælgelse af enkelte emner. Graden er reel, certificeret pr. enhed og udelukkende en egenskab ved træet, når det forlader savværket.

Hovedundersøgelsen (Bosque, Ferro, Park og Tanaka, 2026) bemærkede i et enkelt afsluttende afsnit, at overfladebehandling ødelægger graden, og rapporterede én før-og-efter-måling på et prøvelegeme behandlet med kogt linolie for at vise pointen. Den observation fortjener mere end et afsnit. Påstanden er kontraintuitiv: enhver træarbejder opfatter overfladebehandling som beskyttelse, og tanken om, at en beskyttende film er det magnetisk mest ødelæggende, man kan gøre ved et støttemateriale, strider mod et århundredes værkstedspraksis. Hvis påstanden skal bære vægten af en produktbeslutning -- at levere støtter ubehandlede imod enhver kundeforventning til et førsteklasses træobjekt -- skal den fastslås kvantitativt på tværs af behandlingskemier med det forurenende metal lokaliseret i dybden.

Det er formålet med denne artikel. Vi behandler ikke overfladebehandlingen som overfladeæstetik, men som et tyndt, bevidst aflejret lag katalysatormetal og spørger præcis, hvor meget paramagnetisk masse det placerer, og hvor. Svaret er ugunstigt for overfladebehandling generelt og fatalt for hele den klasse af oxidativt hærdende olier og fernisser, som dominerer fint træarbejde, af en grund, der intet har med træet at gøre og alt med den kemi, der får filmen til at hærdet.

2. SIKKATIVKEMI OG METALMÆNGDER

En tørrende olie -- linolie, tungolie og deres alkylderivativer -- hærdet ved autooxidation: atmosfærisk ilt abstraherer hydrogen fra de bis-allyliske positioner i de umættede fedtsyrekæder og danner hydroperoxider, som nedbrydes til radikaler og tværbinder olien til en fast film. Uden hjælp er reaktionen langsom og tager uger. Den accelereres af sikkativer: overgangsmetalkarboxylater, der katalyserer både de peroxiddannende og de peroxidnedbrydende trin gennem en redoxcyklus mellem to oxidationstrin. Det klassiske primærsikkativ er kobolt, som skifter mellem Co(II) og Co(III); mangan (Mn(II)/Mn(III)) opfører sig tilsvarende. Det er metallerne for gennem- og overfladetørring. Zirkonium, calcium og zink tilsættes som sekundær- eller hjælpesikkativer -- de katalyserer ikke redoxtrinnet, men koordinerer filmen, forbedrer gennemhærdningen og forhindrer den overfladehinde, som rent kobolt frembringer.

Metallet leveres som et salt af en langkædet organisk syre -- historisk naftensyre (naftenater), nu oftere 2-ethylhexansyre (oktoater) -- valgt for sin opløselighed i olien, ikke for nogen egenskab ved metalionen ud over dens redoxkemi. Saltet sælges efter sit metalindhold: et naftenat med "6 procent kobolt" indeholder 6 vægtprocent kobolt i det flydende sikkativ. I en færdig belægning doseres primærsikkativets metal normalt til 0.02 til 0.1 procent i forhold til oliens tørstof, med kobolt i den nedre ende på grund af dets styrke og mangan lidt højere.



Disse fraktioner lyder ubetydelige, og pr. masseenhed af overfladebehandlingen er de det. Problemet er arealtæthed, ikke koncentration. Et enkelt penslet lag oliebehandling aflejrer i størrelsesordenen 20 til 40 g tørstof pr. kvadratmeter; ved 0.05 procent kobolt er det 10 til 20 mg kobolt pr. kvadratmeter overflade. Et 5N-teakemne med 10 ppm Fe + Mn indeholder i en repræsentativ blok på 200 x 60 x 45 mm med massefylde 650 kg/m³ omtrent 35 mikrogram klassificeret forureningsmetal i hele sin volumen. Behandlingen af oversiden alene aflejrer flere hundrede mikrogram paramagnetisk metal -- en størrelsesorden mere forurening, end hele emnet måtte indeholde, placeret i et mikrometertyndt lag på den overflade, hvor kablet hviler. Graden blev defineret for at kontrollere paramagnetiske millionte dele; overfladebehandlingen besejrer den ikke med få procent, men med en faktor.

3. EKSPERIMENT: OVERFLADEREFERERET SUSCEPTIBILITET FØR OG EFTER BEHAN

Vi fremstillede 36 prøvelegemer (60 x 60 x 8 mm) af ét ækvatorialt teakemne med graden 5N, verificeret ved ICP-MS til 7 ppm Fe + Mn, så alle prøvelegemer havde samme substrat, og enhver forskel efter behandling kunne tilskrives belægningen alene. Prøvelegemerne blev fordelt i grupper på seks mellem seks behandlinger: (A) rå, ubehandlet kontrol; (B) ren tungolie uden sikkativ, hærdet i 21 dage; (C) kogt linolie med koboltoktoat (0.05 procent Co); (D) alkydskibslak med en pakke af Co + Mn + Zr (0.04 procent Co, 0.06 procent Mn, 0.20 procent Zr); (E) en vandbaseret akryldispersion (uden oxidativt sikkativ); samt (F) en kommerciel hårdvoksolie (linolie og carnaubavoks, koboltkatalyseret). Alle filmdannende behandlinger blev påført i to lag med kontrollerede 30 g/m² pr. lag og hærdet til håndteringsfasthed.

Fordi forureningen er et overfladelag, og prøvelegemet er et bulkobjekt, fortynder en susceptibilitetsmåling af hele prøven signalet over 8 mm diamagnetisk træ og undervurderer det. Vi rapporterer derfor den overfladerefererede susceptibilitet på to måder. Først som magnetisk nettovolumenssusceptibilitet for hele prøvelegemet målt med et vibrationsprøvemagnetometer (Lake Shore 8600, 300 K), som opfanger den integrerede ændring. Dernæst som en overfladelagsværdi opnået ved at måle et 200 mikrometer tykt snit, der er mikrotomeret parallelt med den behandlede overflade og genmonteret, i et SQUID-magnetometer (Quantum Design MPMS3) med den følsomhed, det tynde snit kræver. Den overfladerefererede værdi er den relevante, fordi det er dette træ, kablet faktisk berører.

Resultaterne er entydige. Den rå kontrol (A) bevarede den diamagnetiske grundlinje med $\chi_v = -5.9 \times 10^{-6}$ for hele prøvelegemet og -6.1×10^{-6} for overfladesnittet. Behandlingerne uden sikkativ (B, ren tungolie; E, akryl) kunne statistisk ikke skelnes fra kontrollen på nogen af skalaerne -- bortset fra permittiviteten tilføjer de intet paramagnetisk metal og flytter ikke graden. De tre katalyserede, oxidativt hærdende behandlinger (C, D, F) drev alle overfladesnittet til en positiv nettoværdi: kogt linolie til $+2.3 \times 10^{-6}$, hårdvoksolie til $+1.9 \times 10^{-6}$ og skibslakken med Co + Mn + Zr længst, til $+4.8 \times 10^{-6}$. Refereret til det overfladelag, som kablet berører, gik hvert katalyseret prøvelegeme fra diamagnetisk til paramagnetisk og blev omklassificeret fra 5N til under 4N. VSM-værdierne for hele prøvelegemer bevægede sig i samme retning, men blev dæmpet af bulkfortyndingen -- netop derfor smigrer en bulkmåling af en færdig støtte behandlingen, mens en overfladerefereret måling fordømmer den.

4. DYBDEPROFILERING: HVOR METALLET SIDDER

En ændring i susceptibilitet fortæller os, at metallet er til stede; den fortæller ikke hvor. For et støttemateriale er dybdefordelingen ikke uvæsentlig, fordi koblingen til kablet falder stejlt med afstanden, og en forurening begravet 2 mm nede er elektromagnetisk langt mindre relevant end samme masse i de første få mikrometer. Vi profilerede de behandlede prøvelegemer med optisk emissionsspektrometri med radiofrekvent glødeudladning (GD-OES, Horiba GD-Profil 2), som sputter overfladen med omtrent 2 til 3 mikrometer pr. sekund, mens emission fra Co, Mn, Zr og Fe følges, og krydstjekkede udvalgte prøvelegemer med dybdesektionering ved laserablations-ICP-MS.

I hvert oxidativt hærdet prøvelegeme var katalysatormetallet begrænset til belægningen og træet umiddelbart under den. Kobolt- og manganemissionen toppede ved overfladen, holdt sig gennem filmtykkelsen på 30 til 70 mikrometer og faldt derefter med mere end en størrelsesorden over de næste 20 til 40 mikrometer, da profilen gik ind i upåvirket træ; substratets baggrund på 7 ppm blev nået ved omkring 100 mikrometer i det værste tilfælde (den lavviske kogte linolie, som trænger ind i overfladens porøsitet) og ved 60 mikrometer for den mere viske færdig. Integreret lå mere end 90 procent af det aflejrede paramagnetiske metal inden for de øverste 100 mikrometer og størstedelen inden for de øverste 50. Zirkonium fulgte kobolt og mangan i dybden, men bidrog, da det i denne koordination er praktisk talt ikke-paramagnetisk, til profilen uden at bidrage til susceptibiliteten -- en nyttig intern kontrol, der viser, at det magnetiske signal følger Co og Mn og ikke den samlede metalmængde.

Det er den geometriske værst mulige fordeling for en kabelstøtte. Neutralitetsgraden byggede på præmissen om, at træet i kontakt med lederen er diamagnetisk; overfladebehandlingen vender præmissen om ved at lægge paramagnetisk metal i netop det 50 til 100 mikrometer tykke lag, som danner kontaktfladen, mens blokkens dybe, elektromagnetisk irrelevante kerne forbliver lige så ren som før. Magnetisk set er en behandlet støtte en tynd paramagnetisk plade viklet om et neutralt emne og præsenteret for kablet med metalsiden udad.

5. TENDENSEN MED KOBOLTFRIE SIKKATIVER HJÆLPER IKKE

Koboltoktoat er under regulatorisk pres. Koboltsalte af 2-ethylhexansyre er harmoniseret klassificeret som mistænkt kræftfremkaldende og reproduktionstoksisk, og belægningsindustrien har investeret kraftigt i koboltfrie sikkativer gennem det



seneste årti. Erstatningerne falder i tre familier: mangankomplekser (ofte med bipyridin- eller aminomethyliligander, som løfter Mn-aktiviteten til koboltlignende niveauer), jernkomplekser (jern med specialiserede kvælstofdonorligander, markedsført som højtydende primærsikkativer til direkte erstatning) og vanadiumbaserede systemer. Alle tre markedsføres som sikrere, og til deres tilsigtede formål -- at erstatte en giftig katalysator med en ufarlig ved samme tørrehastighed -- lykkes flere faktisk.

Til vores formål lykkes de ikke med noget. Mangan, jern og vanadium er alle paramagnetiske; jern og mangan er de to grundstoffer, som neutralitetsgraden udtrykkeligt er defineret til at udelukke. At erstatte koboltoktoat med et jern- eller mangansikkativ fjerner ikke paramagnetisk metal fra overfladefilmen -- det erstatter ét paramagnetisk metal med et andet og erstatter i jerntilfældet med den enkeltforurening, som straffes hårdest på gradskalaen. Vi behandlede et yderligere sæt teakprøver med et kommercielt jern-bipyridin-sikkativ ved producentens anbefalede dosering og målte overfladesnittet til $+3.1 \times 10^{-6}$, sammenligneligt med resultatet for koboltkatalyseret kogt linolie og, fordi metallet er jern snarere end kobolt, muligvis værre i forhold til en grad, hvis primære akse er jernindhold. Et sikkativ af manganneodekanoat gav $+2.6 \times 10^{-6}$.

Læren er, at den koboltfrie tendens optimerer et toksikologisk mål, som er ortogonalt i forhold til det magnetiske. Der findes ingen kendt eller forudsigelig kemi for oxidativt hærdende sikkativer, der kan hærde en tørrende olie uden et redoxaktivt overgangsmetal, og ethvert redoxaktivt overgangsmetal, som er billigt og udbredt nok til at fungere som sikkativ, er paramagnetisk. Overfladebehandlingsindustrien kommer ikke til at løse dette problem, fordi der fra dens synspunkt ikke er noget problem at løse: et magnetisk neutralt sikkativ ville være en løsning på jagt efter et marked, der i øjeblikket udelukkende består af os.

6. DISKUSSION: DE RESTERENDE MULIGHEDER

Hvis oxidativt hærdende behandlinger udelukkes af magnetiske grunde, står tre formelt metalfrie kategorier af belægninger tilbage: tørrende olier uden sikkativ, fysisk tørrende og koalescerende vandbaserede film samt egentlige fordampningslakker. Vores tungolie uden sikkativ (behandling B) og akryldispersion (behandling E) bekræftede, at de ikke tilfører paramagnetisk metal og bevarer graden. De er imidlertid dårlige behandlinger til netop dette objekt. En olie uden sikkativ på en støtte, som skal hærde fuldstændigt, før den kan bære et kabel, tager uger om at blive hård og forbliver permanent blød nok til at fastholde overflademetal fra kabelklemmen og almindelig håndtering -- den omdanner støtten til en passiv opsamler af netop den forurening, som graden udelukker. En vandbaseret akryl forseglér træet, men hæver dets overfladepermittivitet og tabstangent langt over ubehandlet teak og bytter dermed et magnetisk problem, som graden forbyder, med et dielektrisk problem, som den ledsagende undersøgelse også straffer.

Enhver overfladebehandling tilfører med andre ord enten paramagnetisk metal (de oxidativt hærdende olier og fernisser, hele den traditionelle klasse), forringer den dielektriske overflade (de vandbaserede film) eller hærder ikke tilstrækkeligt til at modstå genforurening i brug (olierne uden sikkativ). Ingen forbedrer den klassificerede overflade, og hver er et trin, der tages, efter at træet allerede har bestået alle de prøver, som graden kræver. Behandlingen kan kun trække fra en grad, som det rå emne allerede har; ingen belægning kan lægge noget til, fordi den størrelse, der klassificeres, er fraværet af noget, og en belægning pr. definition er en tilføjelse.

Dette omformulerer den ubehandlede støtte fra en omkostningsbesparelse eller æstetisk strenghed til det eneste valg, der stemmer overens med målingen. Emnet udvælges, scannes, kernebores, nedbrydes, analyseres og certificeres til et paramagnetisk tal i millionte dele; derefter at pensle en koboltkatalyseret olie på dets arbejdsflade er at gennemføre hele processen og ophæve den i sidste trin, på det elektromagnetisk mest aktive sted, for et lag glans.

7. KONKLUSION

Overfladebehandling af træ genforurener det magnetisk og gør det ved overfladen, fordi den kemi, der hærder en traditionel behandling, er metalkatalyseret autooxidation, og katalysatoren er et paramagnetisk overgangsmetal, der aflejres i filmen. Vi målte virkningen direkte: på ét substrat af 5N-teak drev hver oxidativt hærdende behandling -- koboltkatalyseret kogt linolie, en skibslak med Co + Mn + Zr og en koboltkatalyseret hårdvoksolie -- den overfladerefererede magnetiske volumenssusceptibilitet fra en diamagnetisk grundlinje nær -6×10^{-6} til positive nettoværdier helt op til $+4.8 \times 10^{-6}$, omklassificerede den graderede overflade fra 5N til under 4N og efterlod mere end 90 procent af det aflejrede paramagnetiske metal inden for de øverste 100 mikrometer i direkte kontakt med kablet. Olier uden sikkativ og vandbaserede film tilfører intet metal, men underkender objektet af andre grunde; tendensen med koboltfrie sikkativer erstatter med jern, mangan eller vanadium og fjerner således et giftstof uden at fjerne en eneste enhed paramagnetisk forurening.

Konklusionen er snæver og fast. Den eneste overfladebehandling, der bevarer et træs neutralitetsgrad, er ingen overfladebehandling. Den ubehandlede overflade oxiderer og gråner med alderen, men patinaen er elementær oxidation af træets kulstofskelet og tilfører intet metal; den er en kosmetisk ændring og en magnetisk ikke-hændelse. Equatorial Elevation Blocks leveres derfor, og vil fortsat blive leveret, ubehandlede -- ikke fordi en behandling blev udeladt for at spare et trin, men fordi en påføring ville bruge hele graden på at købe glans.



REFERENCER

- [1] Soucek, M. D., Khattab, T., Wu, J. (2012). Oversigt over autoxidation og sikkativer. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 435-454.
- [2] Erich, S. J. F., Laven, J., Pel, L., Huinink, H. P., Kopinga, K. (2006). Fordeling af metalsæber og katalytisk tørring af alkydbehandlinger undersøgt med NMR-billeddannelse. *Progress in Organic Coatings*, 55(2), 105-113.
- [3] Micciche, F., van Haveren, J., Oostveen, E., Ming, W., van der Linde, R. (2006). Oliebaserede belægninger og erstatning af koboltsikkativer med mangan- og jernkomplekser. *Applied Catalysis A: General*, 297(2), 174-181.
- [4] van Gorkum, R., Bouwman, E. (2005). Oxidativ tørring af alkydmaling katalyseret af metalkomplekser. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17-18), 1709-1728.
- [5] Bosque, A., Ferro, M., Park, H., Tanaka, Y. (2026). Magnetisk neutralitetsklassificering af konstruktionstræ: en renhedsklassifikation på N-skalaen for støttematerialer til lydkabler. *Journal of Equatorial Audio Science*, 7(2), 44-71.
- [6] Solder, L., Bosque, A. (2026). Dybdeprofilering med glødeudladning af overfladerefereret paramagnetisk forurening i behandlede løvtræsprøver. *Journal of Equatorial Audio Science*, 7(3), 88-104.